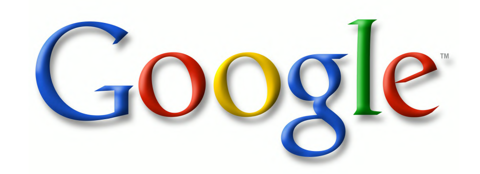

Google

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1853.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. ARAGO, CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. – TOME XXXVIII.

PARIS,
VICTOR MASSON, LIBRAIRE,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1853.

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

NOUVELLE MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE CHIMIQUE;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

PREMIER MÉMOIRE.

§ I. — *Voie sèche, voie humide, voie moyenne.*

On a divisé la science de l'analyse chimique en deux parties bien distinctes : l'une qui comprend les procédés de *la voie sèche* où intervient l'emploi des températures élevées, l'autre qui met à profit les propriétés des réactifs dissous dans l'eau. Les procédés de la voie sèche sont, en général, peu susceptibles de précision, surtout à cause de la nature des vases auxquels on est obligé d'avoir recours. Les procédés de la voie humide sont presque toujours compliqués et souvent entachés d'une cause d'erreur sur laquelle l'attention des chimistes n'a pas été suffisamment fixée jusqu'ici, le phénomène de l'*entraînement* des matières solubles par les matières insolubles au moment où elles se forment. Toutes les fois qu'un corps solide, en se séparant au milieu d'une dissolution, prend la forme d'un précipité *volumineux*, il *entraîne* avec lui, en proportion souvent assez forte, une partie des matériaux hétérogènes que contient la liqueur.

Ce fait est bien constaté pour l'alumine, le sesquioxyde de fer, lorsqu'on veut les séparer de la chaux, de la magnésie, du manganèse, etc., et même de la potasse. MM. Rivot et Bouquet (1), dans leur travail si précis sur l'analyse des laitons, ont fait voir combien cet inconvénient est grave dans l'emploi des sulfures pour la séparation des métaux. En y regardant de près, les chimistes se convaincront que ce ne sont pas là des cas exceptionnels, et ils pourront vérifier l'énoncé général que je viens de donner. Il est difficile de dire à quel état se trouvent l'une par rapport à l'autre, la matière précipitée et la matière entraînée : mais on peut les comparer au charbon animal et à une matière colorante qui, certainement, ne se combinent pas entre eux à la manière des composés bien définis. Ce sont ces faits que M. Chevreul fait dépendre de l'affinité capillaire.

Les nouvelles méthodes que je propose sont destinées à faire éviter les inconvénients divers que présentent la voie humide et la voie sèche. J'emploie des calcinations à température modérée toujours comprises entre le point d'ébullition de l'eau et la température à laquelle les sesquioxydes perdent leur solubilité dans les acides. Dans ces limites, la résistance à la décomposition que présentent les sels métalliques convenablement choisis permet d'isoler les oxydes avec une rigueur surprenante, et l'on n'a pas à craindre la cause d'erreur que je viens de signaler en parlant des précipités de la voie humide. Pour bien rendre mon idée, j'appellerai procédés de la *voie moyenne* les procédés de ce genre qui dominent dans mes méthodes.

§ II. — *Caractère de la méthode proposée et conditions auxquelles elle s'assujettit.*

Avant d'entamer l'exposition des faits qui composent ce Mémoire, je dois, avant tout, dire un mot des conditions

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIII.

auxquelles j'ai assujetti toutes les méthodes que je propose.

1°. *Emploi exclusif des réactifs gazeux ou volatils.* — Je crois que ce principe, admis et pratiqué en chimie analytique, peut changer entièrement le caractère de précision que comportent les méthodes actuelles dans lesquelles, en général, il trouve peu d'applications. Je soumets rigoureusement à cette condition les procédés dont il va être question. Aussi, à la fin d'une analyse, je chasse, par la chaleur, l'eau et les réactifs qui ont servi aux séparations, et dans le cas où j'ai bien opéré, le résidu est nul ou insensible. Dans le cas contraire, j'ai fait une erreur ou négligé un élément qui se présente tout séparé et dont il ne me reste plus qu'à constater la nature.

Les gaz sont des réactifs précieux et trop négligés. J'utilise très-souvent les propriétés de l'azote, de l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique gazeux, de l'hydrogène carboné (1), du sulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré, seuls ou mélangés, etc. Les séparations opérées par ces gaz, lorsqu'elles ne sont pas fondées sur des différences de volatilité, donnent des résultats d'une précision inespérée.

Les réactifs volatils ne le sont pas toujours d'une manière absolue. L'acide sulfurique, par exemple, ne doit jamais être employé en présence des alcalis, etc.

2°. *Inaltérabilité des réactifs.*—Il faut exiger d'un réactif qu'il ne soit pas altérable à l'air et qu'il soit facile à obtenir à l'état de pureté absolue. Sous ce rapport, l'ammoniaque est une matière dangereuse à introduire dans ses liqueurs. La plupart du temps, elle est carbonatée; mais surtout, elle contient, à cause de son origine, des matières organiques analogues à la créosote, des ammoniaques composées, de l'aniline et autres bases volatiles dont il est

(1) L'oxyde de chrome peut être entièrement réduit par l'hydrogène carboné et volatilisé ensuite par un courant d'acide chlorhydrique. L'action de l'hydrogène, puis de l'acide chlorhydrique, serait nulle.

impossible de la dépouiller par distillation. Ces substances nuisent à la précipitation du fer et de l'alumine, surtout lorsqu'elles se sont oxydées à l'air, et l'analyse par les procédés ordinaires devient impossible avec certaines espèces d'ammoniaque *pure*.

Je dois faire remarquer ici que l'ammoniaque naissant dans une liqueur chaude à 60 ou 80 degrés, ne subit aucune influence de la part de l'acide carbonique de l'air, d'abord parce qu'à cette température l'affinité de ces deux corps est très-faible; puis le carbonate d'ammoniaque abandonnant l'eau chauffée à 80 degrés environ, s'il se forme à la surface du liquide, ne peut pénétrer dans son intérieur et s'y dissoudre. C'est ainsi qu'on peut, dans certains cas, utiliser l'influence de l'oxygène de l'air sur les dissolutions ammoniacales sans craindre celle de l'acide carbonique.

3°. *Qualités diverses que doit posséder une matière servant à l'attaque des minéraux.*—Dans l'attaque des minéraux, il est quelquefois nécessaire d'employer une matière fixe: celle-ci devra être introduite par l'analyste en quantité connue et déterminée par la balance. Elle devra être absolument fixe et inaltérable au feu; son dosage devra être susceptible d'une grande précision. Ainsi, on pourra l'extraire de la substance attaquée aussi aisément qu'on l'y a fait entrer, et la doser avant et après l'attaque. Enfin, sa préparation devra être facile et donner un produit dont la pureté absolue puisse être exactement appréciée. La seule substance qui remplisse toutes ces conditions, c'est la chaux : elle a, de plus, un avantage qu'elle doit à son faible équivalent, c'est qu'il en faut un très-faible poids pour rendre solubles, dans les acides, les substances les plus rebelles.

4°. *Simplicité de la préparation mécanique.* — Toute opération de ce genre, lente et pénible, doit être rejetée. Les inconvénients qu'elle occasionne conduisent à des erreurs. La porphyrisation ou pulvérisation extrême ne s'obtient qu'en introduisant des substances étrangères dans la

matière. Les mélanges intimes au mortier enlèvent toute sécurité à l'opérateur, permettent la fixation de l'eau hygrométrique, etc.

5°. *Multiplicité des pesées.* — Tous les appareils employés doivent être tarés, et leur poids doit pouvoir être déterminé après ou même pendant les calcinations. Il arrive souvent que d'un certain nombre de pesées intercalées entre les diverses opérations de la voie moyenne, on peut déduire la composition approximative d'un mélange; quand ce résultat ne satisfait pas, il sert de vérification.

§ III. — *Réactifs de la voie moyenne.*

Acide nitrique. — Les sels métalliques opposent à la décomposition par le feu une résistance variable avec la nature de l'acide, avec la nature de la base. C'est surtout dans les nitrates que cette variabilité existe sur une plus grande échelle; on expliquera ainsi la fréquence de leur emploi dans les méthodes que je propose. Je les classerai ainsi qu'il suit, au point de vue de l'analyse :

1°. *Nitrates qui abandonnent leur acide à l'état d'acide nitrique à une température peu supérieure à celle de l'eau bouillante.*

Le nitrate d'alumine fond facilement dans son eau de cristallisation : à 140 degrés, il laisse échapper tout son acide, et se décompose entièrement sans qu'il se dégage de vapeurs nitreuses en quantité sensible. Il reste un hydrate d'alumine amorphe :

		Trouvé.		Calculé.	Oxyg.
Eau.......	459	51,8	6 HO....	51,3	2
Alumine...	447	48,2	Al^2O^3....	48,7	1
	906	100,0		100,0	

Le nitrate de fer se laisse à peine évaporer : c'est de l'oxyde pur à une température très-basse; il ne se dégage non plus que de l'acide nitrique. Il en est de même pour

d'autres oxydes métalliques dont l'étude, à ce point de vue, accompagnera les procédés analytiques que je leur applique. Mais je citerai le nitrate de bismuth comme rentrant dans la classe des nitrates analogues au nitrate d'alumine.

2°. *Nitrates qui abandonnent leur acide à une température peu élevée avec production de vapeur nitreuse et formation d'un suroxyde:*

Si l'on soumet à l'action d'une chaleur croissante une solution concentrée de nitrate de manganèse, on voit, déjà à 140 degrés, se déposer des flocons bruns au sein du liquide. A 155 degrés, une décomposition rapide, et qui s'effectue en même temps dans toute la masse avec dégagement de vapeurs nitreuses, transforme le tout en peroxyde pur et anhydre. Celui-ci se moule sur les parois du vase dans lequel on opère, et présente une surface d'un grand poli, et qu'on pourrait peut-être utiliser à cause de sa perfection. Voici sa composition :

		Observé.		Calculé.
Protoxyde de manganèse.	3138,2	82,0	MnO...	81,7
Oxygène.............	688,3	18,0	O......	18,3
	3826,5	100,0		100,0

Ce peroxyde, ainsi préparé, est insoluble dans l'acide nitrique faible : l'acide concentré n'en dissout que des traces à chaud.

Les oxydes de cobalt et de nickel se décomposent à une température plus élevée, mais aussi complétement : ils donnent du sesquioxyde noir. Voici la composition de l'oxyde de cobalt :

		Observé.		Calculé.
Cobalt..............	841,0	68,8	C^2....	67,5
Oxygène.............	324,3	26,5	O^3....	27,4
Eau................	57,0	4,7	$\frac{1}{2}$HO...	5,1
	1222,3	100,0		100,0

Peut-être doit-on considérer l'eau comme accidentelle.

Ces oxydes se dissolvent facilement dans l'acide nitrique faible avec dégagement d'oxygène.

4°. *Nitrates qui se décomposent avec dégagement de vapeurs et formation partielle de sous-nitrates à la température de 250 à 350 degrés.*

Parmi ces nitrates, il ne sera question que d'un seul, le nitrate de magnésie. J'ai mis un soin particulier à observer les phases diverses de sa décomposition, parce qu'elle me conduit au seul moyen exact que je connaisse de séparer l'alumine et la magnésie. Une solution de nitrate de magnésie bout vers 170 degrés : il distille alors de l'eau pure. De 210 à 310 degrés, il se dégage un peu d'acide nitrique pur. C'est à 330 degrés seulement qu'apparaît l'acide hypoazotique au milieu de la liqueur bouillante.

Dans ces circonstances, 179 grammes de nitrate de magnésie, supposé sec, n'ont perdu que 12 grammes d'acide nitrique, ou sensiblement le dixième de la quantité totale qu'en renferment les 179 grammes de sel employé. La substance insoluble restée dans la cornue avec le nitrate non décomposé, est manifestement un sous-nitrate. Mais, par le lavage, presque tout se dissout, sauf une substance blanche en lamelles nacrées, paraissant identique avec l'hydrate de magnésie naturel. Son analyse donne :

Magnésie......	1265	63,4
Eau...........	731	36,7
	1996	100,0

C'est, à très-peu près, la composition de l'hydrate naturel. Cependant la quantité d'eau est ici un peu trop forte, et son poids doit être en partie attribué à de l'acide nitrique resté accidentellement dans la matière analysée. Comme le produit naturel, cet hydrate n'attire pas l'acide carbonique de l'air.

Il est entièrement soluble dans le nitrate d'ammoniaque à une douce chaleur.

4°. Je rangerai, dans une même catégorie, les nitrates qui résistent à toute décomposition à la température maximum produite par le bain d'huile. Ce sont certains nitrates métalliques, et surtout les nitrates alcalins et alcalino-terreux.

Nitrate d'ammoniaque. — Si je fais une mention spéciale de ce précieux réactif, c'est qu'il a des propriétés exceptionnelles dont il est possible de tirer un grand profit.

L'acide nitrique et l'ammoniaque ne peuvent se combiner qu'en une seule proportion, sans conserver aucune tendance à se séparer partiellement pour former un sel neutre ou acide. L'affinité de l'ammoniaque pour les acides diminue quand la température augmente. Aussi le nitrate d'ammoniaque peut-il être décomposé par les bases de force moyenne à une température suffisamment élevée. Alors, et au moment où l'on pourrait craindre que la volatilité de l'ammoniaque ne lui permît de céder son acide aux bases faibles, il se volatilise ou se transforme en eau et protoxyde d'azote. A cette température également les nitrates de sesquioxyde ne pourraient exister. On voit de suite l'usage qu'on peut faire de ce sel ammoniacal pour isoler d'une manière *absolue* les sesquioxydes d'une part et les bases monoxydées un peu énergiques de l'autre. Toutes les bases alcalines et la plupart des protoxydes se dissolvent dans le nitrate d'ammoniaque avec dégagement de gaz ammoniac. Rien de semblable n'a lieu pour les sesquioxydes et pour le manganèse, et les métaux peroxydables à sa manière.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique doit être exclu de toutes les analyses où il pourrait former, avec deux bases à la fois, des composés indécomposables par le feu : alors il joue le rôle d'un réactif fixe. Mais il peut être employé fort utilement pour le dosage des métaux, tels que le manganèse, le nickel, le zinc, etc., dont les combinaisons sul-

fatées résistent à une température bien supérieure à celle de l'ébullition de l'acide sulfurique. Pour ces substances, c'est le meilleur procédé de dosage. De plus, les sulfates de sesquioxydes, et en particulier de sesquioxyde de fer, se décomposent avec une telle facilité, qu'on les sépare ainsi avec exactitude de quelques bases fortes. J'utiliserai cette remarque un peu plus loin.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.—Tous les chlorures se volatilisent au feu, quand ils ne se décomposent pas; mais ils s'entraînent mutuellement, parce qu'ils ont tous une tension, même à basse température. Le chlore est donc, à mon avis, un réactif difficile à utiliser dans ces conditions.

L'acide chlorhydrique liquide est un réactif dangereux à cause de la facilité avec laquelle certains chlorures s'échappent avec la vapeur d'eau pendant l'évaporation à sec. Le chlorure de fer, les chlorures alcalins eux-mêmes, présentent cet inconvénient d'une manière marquée, ce qui m'a fait renoncer d'une manière absolue à l'emploi de l'acide chlorhydrique dissous dans les attaques.

Il n'en est pas de même de l'acide chlorhydrique gazeux, qui possède une propriété curieuse : c'est qu'il n'a pas plus d'action sur les oxydes irréductibles par l'hydrogène, tels que l'oxyde de chrome et l'alumine, que l'hydrogène lui-même.

1°. Ainsi j'ai pris de l'alumine enfermée dans une nacelle et pesée dans l'air sec........................	443,6
Je l'ai fait chauffer à une température blanche pendant trois heures successivement dans un courant d'hydrogène, puis d'acide chlorhydrique; il pesait, après l'expérience..................................	444,6
2°. De l'oxyde de chrome ainsi chauffé dans l'hydrogène pesait................................ ..	84,3
Après le courant d'acide chlorhydrique.............	1586,6

Après avoir subi cette double opération, l'oxyde de chrome prend une très-belle nuance.

Le fer et le manganèse, en pareille circonstance, se volatilisent sans résidu.

Pour le manganèse, j'ai opéré sur 2092 milligrammes de son peroxyde.

Acide oxalique. — L'acide oxalique, étant plus fixe que l'acide nitrique, le chasse de toutes ses combinaisons salines, sans le décomposer. C'est sur cette propriété que j'établis une méthode nouvelle pour transformer les nitrates, et, par suite, les chlorures alcalins (il suffit de chauffer ceux-ci avec un excès d'acide nitrique pour en faire des nitrates) en carbonates. J'évapore les dissolutions nitriques à peu près neutres avec de l'acide oxalique cristallisé, et à la fin je chauffe assez fortement pour volatiliser l'acide oxalique en excès, et enfin décomposer les oxalates eux-mêmes. Quand l'acide organique a été mis en quantité convenable, il se condense à la fin de l'opération sur les parois froides du vase de platine, en aiguilles d'une grande beauté, et le carbonate alcalin est coloré par un peu de charbon qui est le résultat de la décomposition rapide de l'oxalate.

L'acide oxalique facilite la dissolution de presque tous les sesquioxydes métalliques et surtout des suroxydes. C'est ainsi qu'il rend possible la dissolution du bioxyde de manganèse à une basse température. On doit alors l'associer à une quantité d'acide nitrique telle, qu'ils se détruisent mutuellement à la fin de l'évaporation, c'est-à-dire les mélanger équivalent pour équivalent. C'est ce que nous conviendrons d'appeler acide oxalonitrique, pour abréger; son emploi pourra bien devenir usuel en chimie analytique à cause de ses bons effets.

Un grand nombre d'observations m'ont prouvé que la précipitation de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque en léger excès, s'effectuait à froid d'une manière complète au bout de huit à dix heures. Quand il existe de la magnésie dans la liqueur parfaitement neutre, il faut qu'il y en ait seulement une petite quantité à l'état d'oxalate ammoniacal

double, et il faut bien se garder de chauffer, même légèrement, la liqueur : car la solubilité de cet oxalate double est plus faible à chaud qu'à froid.

L'oxalate d'ammoniaque précipite une solution de sulfate de strontiane; il précipite également le nitrate de baryte : quand on a chauffé ces liqueurs pendant peu de temps et légèrement avec un petit excès d'oxalate, elles ne contiennent plus trace de strontiane ou de baryte. Pour la baryte, on peut le constater avec l'acide sulfurique. Le précipité est cristallin et se réunit très-bien.

§ IV. — *Méthodes de séparation.*

Je me propose dans ce chapitre d'appliquer les principes que je viens d'exposer aux oxydes métalliques des premières sections. Je supposerai connues du lecteur les méthodes au moyen desquelles on sépare entre elles les bases alcalines et alcalinoterreuses, sauf à y revenir un peu plus tard, et j'arrive de suite aux problèmes suivants :

1°. Séparer l'alumine et ses isomorphes des bases alcalines et alcalinoterreuses.

2°. Séparer entre elles l'alumine et les bases qui lui sont isomorphes (sesquioxyde de fer, de chrome, de manganèse).

1°. Soit donné un mélange de :

Alumine;	Soude;	Magnésie.
Sesquioxyde de fer;	Potasse;	
	Lithine;	
	Baryte;	
	Strontiane;	
	Chaux;	

Je supposerai toutes ces bases dissoutes dans l'acide nitrique, et il résulte des méthodes d'attaque exposées plus loin, que cette hypothèse pourra toujours se vérifier.

On évapore à sec, on chauffe graduellement sur le bain de sable jusqu'à une température de 200 à 250 degrés environ, que l'on maintient jusqu'à ce qu'une baguette impré-

gnée d'ammoniaque ne décèle plus de dégagement d'acide nitrique. La capsule de platine dans laquelle il est convenable d'opérer doit être recouverte d'une lame de platine faisant partie de la tare. On peut, sans inconvénient, dépasser le terme que je prescris et laisser quelques vapeurs *nitreuses* se former. Dès que les vapeurs *nitriques* ont cessé de se produire, il ne reste plus que :

Alumine hydratée ;	Nitrate de soude ;	Nitrate de magnésie ;
Sesquioxyde de fer ;	Nitrate de potasse ;	Sous-nitr. de magn.
	Nitrate de lithine ;	
	Nitrate de baryte ;	
	Nitrate de strontiane ;	
	Nitrate de chaux ;	

On humecte la masse avec du nitrate d'ammoniaque concentré et l'on chauffe, en répétant cette opération jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ammoniacales dont la quantité est ordinairement en rapport direct avec la proportion de sous-nitrate de magnésie qui s'est formée. On laisse alors digérer à une douce chaleur, après avoir ajouté de l'eau.

Si le nitrate d'ammoniaque n'a donné lieu qu'à une production insensible de vapeurs ammoniacales, il convient de verser de l'eau chaude dans la capsule, d'agiter et d'y introduire une goutte d'ammoniaque peu concentrée. Non-seulement l'alcali ne doit causer aucun trouble dans la liqueur, mais encore son odeur doit rester manifeste, ce qui prouve qu'aucune trace d'alumine et de fer n'existe en solution, et que la calcination des nitrates a été portée au point précisément convenable.

L'alumine et le sesquioxyde de fer restent alors sous la forme d'une matière grenue, dense, qui résiste à l'écrasement, quoique poreuse. On décante, après digestion, on lave avec de l'eau que l'on amène chaque fois jusqu'à l'ébullition, on calcine fortement dans le vase même où l'on a effectué la séparation, et l'on pèse.

L'exactitude de cette méthode est démontrée par les faits suivants :

Dès que l'on s'est assuré qu'une portion d'ammoniaque, même très-petite, existe dans la liqueur, on peut être convaincu que l'alumine et le peroxyde de fer sont tout entiers dans la masse insoluble. Ici l'ammoniaque naissante n'apporte avec elle aucune impureté qui puisse modifier sa réaction normale. De plus, le sulfhydrate d'ammoniaque permettrait à l'égard du fer une vérification facile et irrécusable.

On est certain, en outre, que toutes les bases jusqu'à la chaux inclusivement décomposeraient le nitrate d'ammoniaque si leurs nitrates eux-mêmes avaient été partiellement atteints par le feu. Ainsi elles doivent nécessairement entrer en dissolution.

Il ne me reste plus qu'à prouver que la magnésie agit comme les bases les plus fortes en chassant l'ammoniaque du nitrate d'ammoniaque.

En effet, si l'on chauffe du nitrate de magnésie dissous dans l'eau jusqu'à évaporation et fusion ; si l'on prolonge cette calcination au point de porter la température jusqu'à 350 degrés et de déterminer la production de vapeurs nitreuses, on obtient une masse solide qui ne se dissout plus dans l'eau entièrement. Mais, en ajoutant à la liqueur du nitrate d'ammoniaque et chauffant légèrement, tout se dissout presque à l'instant, et des quantités considérables d'ammoniaque se dégagent.

Pour plus de sécurité, j'ai fait subir à mon procédé la vérification suivante :

J'ai fait un mélange d'alumine soluble dans les acides, et donnant après calcination :

Alumine	716
Magnésie pure	376
	1092

que j'ai traité par le procédé ci-dessus décrit.

L'alumine séparée pesait........................	714
La magnésie obtenue par évaporation des nitrates de magnésie et d'ammoniaque et calcination pesait.....	376
	1092

Manganèse. — Je place ici le manganèse, quoique ce métal soit rarement en combinaison à l'état de sesquioxyde; mais, comme il est invariablement ramené à l'état de bioxyde par l'acide nitrique et la calcination, il se sépare toujours en même temps que le fer et l'aluminium, et reste mélangé avec eux. Si donc le manganèse se trouve en même temps que ces deux métaux dans l'analyse, on ne change rien à la marche qui vient d'être indiquée. Seulement, pendant la calcination des nitrates, le dégagement des vapeurs nitreuses n'est plus un indice de la décomposition totale des sels de sesquioxyde, puisque ces vapeurs se produisent pendant la transformation du nitrate de manganèse en bioxyde. Mais alors on ne peut pas être trompé sur le moment où il faut cesser de chauffer : à un instant précis, toute vapeur cesse de se produire, et la matière prend une couleur noire qui doit être *uniforme* dans la masse. Sous l'influence d'une petite quantité de matière organique ou bien d'une chaleur beaucoup trop forte, des traces de bioxyde de manganèse peuvent se réduire et se dissoudre dans le nitrate d'ammoniaque : on les retrouve, à la fin de l'analyse, avec la magnésie, dont on les sépare avec une extrême facilité. Au reste, il est impossible, par aucune méthode connue, d'empêcher ces traces de manganèse de suivre le fer et la magnésie; mais aucune méthode, il m'a semblé, n'obvie mieux que celle des nitrates à cet inconvénient.

Chrome. — L'oxyde vert de chrome passe entièrement à l'état de chromate alcalin au contact des nitrates à la température la plus basse des calcinations de la voie moyenne. Par conséquent, la séparation de l'alumine du fer et du

manganèse, d'une part, et du chrome, de l'autre, s'effectue dès la première opération. La liqueur contenant les alcalis, la magnésie et le chrome, est alors fortement colorée en jaune. Je dois dire néanmoins que je ne possède d'expérience précise au sujet du métal qui m'occupe, que pour le cas où sa proportion n'est pas très-considérable dans la matière analysée; mais alors, je puis l'affirmer, la méthode est excellente. Le chrome se retrouvera avec la magnésie, et s'en séparera aisément. Plus tard, je donnerai des méthodes précises et appuyées sur des analyses qui me manquent encore; c'est pour cela que je réserve ce qui le concerne, et que je n'en parlerai plus dans cette première partie de mes recherches.

Au point où nous en sommes, il nous reste, à l'état solide, un mélange de :

(A) { Bioxyde de manganèse,
Sesquioxyde de fer,
Alumine.

Une liqueur contenant, outre le nitrate d'ammoniaque et l'acide chromique :

(B) Nitrates de { Potasse,
Soude,
Lithine
Baryte,
Strontiane,
Chaux,
Magnésie,
Manganèse (traces).

Ces deux matières peuvent être traitées simultanément, ce qui abrége beaucoup la durée de l'analyse : je m'occuperai d'abord des sesquioxydes (A). C'est le second problème que je me suis posé :

2°. Séparer entre elles l'alumine et les bases qui lui sont isomorphes (les oxydes de manganèse compris).

Dans le mélange (A), l'alumine et le sesquioxyde de fer

sont solubles dans l'acide nitrique de force moyenne et par digestion à chaud. Le bioxyde de manganèse est insoluble. On prolongera cette digestion jusqu'à ce que le manganèse reste avec une couleur noire franche. Pendant cette opération, l'acide nitrique peut se concentrer sans inconvénient : on ne voit se dégager aucune bulle de gaz qui soit un indice de la dissolution du bioxyde de manganèse. Les traces de ce métal, dont l'acide nitrique pourra s'emparer, proviendront toujours de la réduction préalable d'une petite quantité de bioxyde en oxyde rouge, et celui-ci se transforme au contact de l'acide nitrique en bioxyde et nitrate de protoxyde.

On lave le bioxyde non dissous, on recueille les eaux de lavage, et on les évapore, ainsi que les nitrates d'alumine et de fer, dans un creuset de platine tarée. On calcine fortement, et l'on pèse le mélange (*a*) des oxydes.

On calcine également le bioxyde de manganèse (je suppose qu'il est seul, et qu'on n'analyse pas un silicate, par exemple), et on le pèse. Puis on le dissout dans la capsule même que l'on recouvre d'un entonnoir au moyen de l'acide sulfurique faible et de l'acide oxalonitrique. Quand tout dégagement d'acide carbonique a cessé, on évapore jusqu'à ce que les vapeurs d'acide sulfurique en excès cessent de se produire ; on chauffe légèrement avec une lampe à alcool, et l'on pèse. On calcule avec le poids du sulfate la proportion de manganèse ; le poids de l'oxyde manganomanganique que l'on a noté également sert de vérification ; on pourrait pourtant s'en contenter, s'il y avait peu de manganèse.

Le mélange pesé (*a*) contient alumine, fer et quelquefois des traces de manganèse : il faut donc à ce sujet résoudre la double question :

1°. Séparer l'alumine du fer, quand même celui-ci contiendrait des traces de manganèse ;

2°. Séparer le manganèse du fer.

1°. Je ferai d'abord remarquer que le procédé de M. Rivot (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXX),

qui satisfait à toutes les conditions d'une bonne méthode analytique, peut être appliqué dans le premier cas. Cependant je crois devoir en exposer une autre, aussi expéditive, et qui a peut-être l'avantage de pouvoir se généraliser.

On prend une petite nacelle de platine qu'on tare après l'avoir renfermée dans un tube ou étui de verre effilé et fermé à l'extrémité béante par un bouchon de liége. On extrait ensuite du creuset de platine tout ce qu'en peut détacher un petit pinceau en fil de platine (quand on opère bien, on peut laisser à peine quelques milligrammes) et l'on introduit cette matière dans la nacelle. On chauffe fortement celle-ci, on la fait entrer encore chaude dans son étui de verre, et l'on pèse. On connaît ainsi la fraction des oxydes sur lesquels on va opérer. La nacelle est ensuite placée sur une lame de platine (servant de chariot) qu'on glisse dans un tube de porcelaine aussi étroit que possible, et que l'on incline assez fortement dans un petit fourneau à réverbère ordinaire. Ce tube de porcelaine, qu'il est prudent de garnir avec de la terre à creuset (mélange d'argiles et de débris de creuset) doit passer au travers de trous que l'on perce à des hauteurs différentes dans le laboratoire du fourneau. Il est là fixé, et n'a plus besoin d'être dérangé; aussi, il dure indéfiniment. La partie inférieure du tube entre jusqu'au centre d'un petit ballon tubulé, dont la tubulure est tournée en haut. On réunit toutes les parties de cet appareil, dont les diamètres sont assez petits, avec des tubes de caoutchouc. On fait passer un courant d'hydrogène, puis on emplit le fourneau d'abord avec quelques morceaux de charbon de bois allumé, puis, jusqu'en haut, avec du coke : on ajuste un tuyau de 1 mètre au-dessus du fourneau. Quand le tube est bien rouge, on remplace le courant d'hydrogène par un courant rapide de gaz acide chlorhydrique, et on laisse le tout jusqu'à refroidissement complet. On chasse alors l'acide chlorhydrique par un courant d'hydrogène, on extrait la nacelle, on la calcine, on

l'introduit encore chaude dans son étui de verre, et l'on pèse.

L'alumine doit être d'un blanc tout à fait pur; elle ne doit rien céder à l'eau. Quelquefois elle a une légère teinte grise due à des traces de platine enlevé mécaniquement ou autrement au creuset de platine dans lequel elle a été pesée. On n'a pas à se préoccuper de cette circonstance; car elle n'introduit aucune erreur sur le poids total, et elle ne peut changer que d'une manière à peu près nulle le rapport du fer à l'alumine, que l'on cherche dans cette opération.

Pour extraire le fer qui existe à l'état de chlorure blanc très-bien cristallisé à la partie inférieure du tube de porcelaine, on ajuste à sa partie supérieure une cornue remplie d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, que l'on fait passer à l'état de vapeur sur le chlorure de fer. On chauffe la cornue avec une petite lampe à alcool dont on modère la flamme, à ce point que la condensation de la vapeur d'eau s'effectue à peu près dans la partie du tube où l'on a vu (1) le chlorure de fer se déposer. On retourne le ballon tubulé qui sert de récipient, de manière à mettre la tubulure ouverte en bas et à recueillir le liquide condensé dans une capsule de porcelaine. On fait passer de la vapeur jusqu'à ce qu'elle n'entraîne plus rien; on mêle la liqueur avec un peu d'acide sulfurique, on évapore dans un creuset de platine taré, on calcine et l'on pèse le sesquioxyde de fer aussi produit.

Quand je sais à l'avance que la matière analysée ne contient pas de manganèse, je calcule le poids du fer par différence au moyen du poids collectif de l'alumine et de l'oxyde de fer, et du poids de l'alumine restée dans la nacelle. Mais

(1) On peut disposer toutes les parties de cet appareil de manière à voir tout ce qui s'y passe, la formation des vapeurs métalliques, leur condensation en aiguilles déliées, etc. Je ne peux entrer dans ces détails que les chimistes sauront trouver facilement.

quand il y a du manganèse avec le fer, ces deux métaux se volatilisent ensemble, les chlorures sont évaporés avec de l'acide sulfurique, ramenés à l'état d'oxydes par une forte calcination et pesés. Enfin, on les traite par la méthode qui sera décrite quelques lignes plus loin. (*Voyez*, page 24, 2°.)

Je dois avertir que la calcination de l'alumine dans des nacelles ouvertes présente un danger réel, si cette terre a été obtenue (par précipitation dans l'ammoniaque) à l'état gélatineux. Les petites masses sous lesquelles se rassemble ce produit éprouvent des retraits brusques par l'élévation de la température, d'où résulte une décrépitation et un entraînement des parcelles par les gaz. Rien de pareil n'arrive à l'alumine provenant de la calcination des nitrates; elle se présente sous forme d'une matière frittée, opaque, et que je ne peux comparer qu'à de la ponce. On conçoit que le phénomène de la décrépitation, et, par suite, les pertes de matières ne puissent s'y produire. Je l'ai constaté bien des fois. On en peut voir des preuves dans les nombres cités plus haut et ci-dessous à l'appui de cette méthode :

Sesquioxyde de fer provenant du chlorure sublimé (1)	1162
Alumine calcinée..............................	432
	1594

Le mélange calciné dans l'hydrogène pesait 1244,2.
Après le passage de l'acide chlorhydrique, il restait 433.

(1) Il m'a paru difficile de préparer par tout autre procédé de l'oxyde de fer pur. Celui-ci retient toujours, même après la fusion avec la potasse au creuset d'argent, une quantité sensible de silice que l'acide chlorhydrique gazeux décèle facilement. De l'oxyde de fer ainsi purifié avec le plus grand soin, a laissé, après le traitement par l'acide chlorhydrique gazeux, un petit squelette blanc dont la composition est celle-ci :

Sesquioxyde de fer......	1585,0
Donne un résidu de 27 silice, 6,2 alumine.	33,2

	Introduit.	Retrouvé.
Sesquioxyde de fer.............	1162	1161,2
Alumine......................	432	433,0
	1594	1594,2

2°. Séparer le fer du manganèse. Les deux oxydes sont amenés à l'état de sulfate par l'acide sulfurique et l'acide oxalonitrique : on évapore dans un creuset de platine taré, on chasse la plus grande partie de l'acide sulfurique en excès, on peroxyde le fer avec quelques gouttes d'acide nitrique, et l'on calcine à une température peu élevée sur une lampe à alcool, dont on *écrase* un peu la flamme avec le fond du creuset, afin que cette partie ne soit pas plus chaude que les parois. Au bout de quelque temps, le creuset ne perd plus de poids sensiblement, et la matière qu'on n'expose à l'air que lorsqu'elle n'est plus chaude est uniformément colorée. On note le poids, on verse de l'eau dans le creuset, on dissout ainsi le sulfate de manganèse et l'on calcine de nouveau le peroxyde de fer lavé. On pèse encore, et ce second poids, qui représente le fer, retranché du premier, donne le sulfate de manganèse. On peut d'ailleurs, si l'on veut, évaporer la solution manganeuse un peu acidulée avec l'acide sulfurique, la calciner légèrement et la peser.

Si l'on avait dépassé le terme de la décomposition du sulfate de fer, il serait facile de recommencer après avoir humecté la masse avec de l'acide sulfurique et un peu d'acide oxalonitrique. Cette seconde opération rend même l'opération plus sûre, dans le cas où il y a peu de manganèse. Voici une vérification de cette méthode :

Peroxyde de manganèse pur donnant, par le calcul et par expérience :

Sulfate de manganèse.....................	1281
Fil de Clavein donnant par expérience : sesquioxyde de fer........................	491
	1772

Les métaux transformés en sulfate de magnésie et oxyde de fer pesaient........................1770

On en a extrait par l'eau : oxyde de fer............. 494

Le sulfate de manganèse évaporé et légèrement calciné pesait.................................. 1275

1769

L'oxyde de fer ne donnait, par la soude, aucune coloration verte, et le sulfate de manganèse ne contenait non plus aucune trace de fer.

Séparation de la magnésie en mélange avec les bases alcalines.

Toutes ces bases sont supposées à l'état de nitrates. C'est ainsi, en effet, qu'elles se trouvent dans la liqueur (B) que nous sommes conduits à examiner.

Le lavage des sesquioxydes amène rapidement le volume de cette liqueur à 3 ou 4 décilitres; il ne faudrait pas qu'il fût moindre, parce que la chaux doit être séparée de la magnésie dans des liqueurs étendues. On traite à froid le mélange par l'oxalate d'ammoniaque cristallisé en léger excès (ici nous supposerons que la baryte et la strontiane n'existent pas dans la matière analysée en même temps que la chaux : on sait déjà que ces trois bases seraient précipitées à la fois); au bout de sept à huit heures, la précipitation est complète. On décante, on sépare l'oxalate, on le calcine jusqu'à cessation de perte, et l'on pèse à l'état de chaux (c'est le mode de dosage de beaucoup le plus exact).

Les liqueurs sont évaporées et chauffées modérément dans une capsule de platine pour vaporiser les sels ammoniacaux. Si l'on veut aller plus vite, on couvre la capsule avec un entonnoir. Lorsqu'il ne reste plus que les nitrates fixes ou à peu près, on met un peu d'eau, puis un excès d'acide oxalique cristallisé pur. Pendant l'évaporation, l'acide nitrique se dégage et même, à la fin, l'acide oxalique se sublime sur les parois froides de la capsule; on décompose

les oxalates au moyen d'une lampe à alcool, et l'on sépare le carbonate de magnésie ou la magnésie par l'eau bouillante.

Après avoir pesé la magnésie, on la dissout à chaud au moyen du nitrate d'ammoniaque un peu concentré. On retrouve alors les traces de manganèse qui ont suivi la magnésie, et que l'on pèse quand elles ne sont pas négligeables.

Je m'arrêterai, dans ce premier Mémoire, à l'exposition des méthodes dont il vient d'être question, me réservant de faire connaître bientôt leur généralisation. Je crois seulement qu'il est utile d'en montrer une application, et je choisis l'analyse des silicates naturels ou artificiels où elles amènent à un procédé très-exact et très-expéditif.

§ V. — *Analyse des silicates.*

Silicates solubles dans les acides. — On ne doit considérer comme solubles entièrement dans les acides, que les matières silicatées susceptibles d'y former gelée. La silice pulvérulente, séparée après une longue digestion, n'offre aucune garantie de pureté ; elle retient souvent des substances étrangères, ou elle peut en retenir sans qu'on en soit averti. Je conseille de les traiter à la manière des minéraux inattaquables dont il sera question plus loin.

Bien des silicates anhydres deviennent solubles avec gelée après avoir été calcinés. Il est convenable de faire cet essai dans un vase de platine taré, de manière à déterminer le poids avant et après. Lorsque cette matière contient du fer et du manganèse, il vaut encore mieux la placer dans une nacelle et la calciner dans un courant d'hydrogène. La perte indiquera toujours l'état d'oxydation des métaux. Les sesquioxydes et, dans certains cas, les protoxydes, pourront être réduits. Ainsi, dans les épidotes vertes, dans l'épidote manganésienne de Saint-Marcel, le fer perd tout son oxygène, et le manganèse se réduit à l'état de protoxyde. Quand il s'agit de l'épidote manganésienne, ces métaux

sont à l'état de sesquioxydes, si bien qu'en calculant, après l'analyse, combien, dans cette hypothèse, ils devaient perdre de leur poids dans l'hydrogène, on retrouve, à une fraction de milligramme près, le chiffre donné par l'expérience. Avant la calcination, ces épidotes étaient inattaquables; après, elles font gelée dans l'acide nitrique. Mais si la calcination s'est opérée dans l'air, il se produit souvent des oxydes magnétiques que les acides ne dissolvent pas, et la silice reste opiniâtrément colorée. Aussi, j'engage les minéralogistes à ne jamais analyser un minéral métallifère et siliceux sans avoir examiné sa réaction dans l'hydrogène.

Dans tous les cas, un silicate irréductible par l'hydrogène peut être privé intégralement de tout le fer et de tout le manganèse qu'il contient, au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux suffisamment prolongé. Ces métaux sont volatilisés, et cette circonstance fait de cette méthode la meilleure et la plus expéditive quand on veut doser directement le fer et le manganèse dans les silicates, en même temps qu'elle apprend l'état d'oxydation dans lequel ils s'y trouvent. Dans la nacelle, il reste, outre le silicate, des chlorures de calcium et de magnésium qu'on peut enlever par l'eau, et souvent le résidu reste encore attaquable avec gelée par les acides. C'est ce qui arrive pour l'épidote.

Je supposerai que l'on ait à analyser un silicate composé de :

Silice,	Magnésie,	Potasse,
Alumine,	Chaux,	Soude,
Fer,		Lithine.
Manganèse,		

1°. La matière, pulvérisée grossièrement, est mouillée avec de l'eau et mise en digestion avec l'acide nitrique pur : il faut agiter constamment, pour empêcher la poudre de s'agglutiner. [La capsule dont je me sers est en platine, munie d'un bec et à fond plat; elle peut se recouvrir avec une lame de platine ronde. Le tout est taré exactement; on peut y peser sa matière.]

2°. On évapore à sec, et l'on chauffe les nitrates et la silice avec les précautions indiquées page 15, jusqu'à ce que le dégagement des vapeurs acides cesse. Quand le silicate contient du manganèse, on chauffe avec plus de lenteur, et l'on s'arrête quand la teinte noire est uniforme; s'il ne contient que du fer et de l'alumine, la couleur doit être celle de l'ocre rouge. Dans tous les cas, la matière doit être sèche et partagée en petites masses dures et compactes.

3°. On mouille avec le nitrate d'ammoniaque, et l'on suit exactement les prescriptions de la page 16, car la présence de la silice ne change rien à la méthode et à la marche de l'analyse.

4°. Je décante la liqueur contenant les alcalis. Au besoin j'emploie un petit filtre, qui ne sert qu'à arrêter les parcelles que, par accident, on pourrait laisser tomber. Dans ce cas, après le lavage, on remet dans la capsule, au moyen de la fiole à jet, ce qui peut s'être arrêté sur le filtre. Celui-ci, d'ailleurs, reste le même pendant toute la première partie de l'opération, et peut être rejeté si, après avoir été séché, on voit qu'il ne conserve rien qui appartienne à l'analyse. [La liqueur contenant les alcalis et la magnésie peut être reçue dans un vase dont je recommande l'emploi; c'est une panse de cornue coupée, au moyen d'un charbon, au niveau du col. On fond le bord de ce vase sur un point à la lampe d'émailleur, et en appuyant rapidement une lame triangulaire sur le verre ramolli, on lui fait un bec qui *verse* très-bien. Ces panses de cornue supportent la température du bain de sable; les évaporations s'y font très-rapidement (1), et leur ouverture rétrécie permet de les recouvrir avec une lame de platine; celle-ci empêche les pertes pendant la décomposition des sels ammoniacaux, qui s'effectue souvent dans ces vases.] On lave les oxydes et la silice

---

(1) Le bain de sable doit être recouvert d'une cage de verre ouverte en avant et communiquant largement avec une cheminée d'un bon tirage.

avec les précautions déjà indiquées, et, à partir de ce moment, l'analyse se partage en deux parties, qu'on peut faire marcher simultanément.

5°. On traite la silice et les oxydes restés dans la capsule, par l'acide nitrique : on enlève ainsi les oxydes métalliques, sauf le bioxyde de manganèse, qui doit colorer la silice en noir pur. Lorsqu'il n'y a pas de manganèse, la silice devra rester avec son aspect habituel et parfaitement blanche. On décante sur le filtre qui a déjà servi.

6°. On évapore les nitrates d'alumine et de fer, et on les traite comme je l'ai indiqué à l'article consacré à leur séparation (page 21), ou par le procédé de M. Rivot.

7°. On sépare le manganèse de la silice au moyen de l'acide sulfurique et de l'acide oxalonitrique; on décante encore sur le même filtre. Le sulfate de manganèse est évaporé et pesé.

8°. La silice restée pure dans la capsule, est calcinée et pesée : on y joint, s'il y a lieu, la matière restée sur le filtre, qu'on brûle à part.

9°. Les matières alcalines et la magnésie contiennent du nitrate d'ammoniaque; mais la liqueur est parfaitement neutre, ce qui fait que l'oxalate d'ammoniaque y sépare la chaux et la magnésie avec une grande perfection. Quand on sait la quantité minimum de chaux que peut contenir sa matière (on verra que, pour les matières inattaquables, on a ce renseignement), on pèse une quantité équivalente d'oxalate d'ammoniaque, que l'on introduit à l'état solide dans la liqueur froide. Le reste de la précipitation s'effectue avec une solution d'oxalate d'ammoniaque aussi concentrée que possible. On décante et l'on réunit l'oxalate de chaux sur un filtre. Quelquefois un peu d'oxalate de chaux reste adhérent au vase où il s'est formé; on le dissout dans quelques gouttes d'acide nitrique, que l'on évapore dans le creuset où doit s'opérer la calcination de la chaux. Je conseille d'employer un creuset très-petit, dans lequel on fait

entrer l'oxalate et son filtre encore un peu humides. On recouvre le creuset, on le sèche et on le calcine doucement, et enfin, très-fortement, sans avoir besoin de le découvrir. L'acide carbonique qui se dégage brûle le filtre, pour peu qu'il y ait plusieurs décigrammes de chaux.

10°. La liqueur filtrée contenant la magnésie et les alcalis, peut être évaporée et même calcinée (à peu près vers 250 degrés) dans une panse de cornue, que l'on recouvre d'une lame de platine au moment où l'on peut craindre des projections. Cette calcination peut s'effectuer également dans la capsule de platine surmontée d'un entonnoir : on traite enfin par l'acide oxalique, et l'on sépare les alcalis et la magnésie par l'eau chaude (page 26).

11°. Je n'ai rien trouvé de meilleur (1) que le chlorure de platine pour isoler la potasse de la soude et de la lithine. Je conseille d'employer le chlorure de platine alcoolisé, de préférence au chlorure double de platine et de sodium, et de doser ensuite directement la soude elle-même, après avoir écarté le platine. On retrouve presque toujours de la magnésie dans la soude, à cause de la solubilité de la terre alcaline dans l'eau.

§ VI. — *Méthode d'attaque des silicates insolubles dans les acides.*

Les méthodes usitées jusqu'à ce jour obligent, pour analyser les silicates alcalifères, de faire deux attaques distinctes, l'une par le carbonate de soude employé en quantité exorbitante (trois ou quatre fois le poids de la matière); l'autre par l'acide fluorique. On a, malheureusement, choisi les deux matières dont la pureté est le plus difficile à constater.

---

(1) Le picrate de potasse, à mon grand étonnement, ne donne pas de bons résultats. C'est regrettable, car l'acide picrique est aujourd'hui bien abondant dans le commerce.

Dans l'attaque au carbonate de soude, on fond une substance effervescente, qu'on a beaucoup de peine à maintenir dans le creuset, et l'on n'évite que très-difficilement les pertes de matière. Dans l'attaque à l'acide fluorique, on obtient, à un certain moment, un mélange de sulfates et un résidu siliceux, dans lequel il est très-rare qu'on ne laisse pas une portion des alcalis à l'état d'alun aluminé, ou même de fluosilicate. On n'évite cette cause d'erreur qu'en accumulant dans ses liqueurs une quantité considérable d'acide sulfurique, et introduisant par suite une proportion équivalente d'acétate de baryte, dont rien ne garantit la pureté.

On se sert également du carbonate de baryte pour attaquer les minéraux : je trouve qu'on en met beaucoup plus qu'il n'en faut, et que trois ou quatre fois le poids de la matière constituent une proportion dangereuse aux températures élevées qu'il faut employer. Avec un tel excès, la potasse est chassée par la baryte devenue caustique, et se volatilise sensiblement. Il faut, en effet, pour que la potasse ne se volatilise pas déjà à une basse température, qu'elle soit combinée à un acide fixe. Mais il n'était pas nécessaire d'employer de tels excès de baryte; car avec 0,8 de carbonate de baryte pour 1 de feldspath orthose, on obtient, à une température peu élevée, une matière vitreuse limpide et attaquable.

Mais la séparation de la baryte a des inconvénients tels, que je préfère lui substituer la chaux dans les attaques, même quand la substance attaquée en contient déjà. Par la méthode que je propose, on analyse un silicate en une seule opération : si l'on y introduit une matière étrangère, c'est en quantité pesée sous deux formes (1), et la comparaison des deux poids suffit pour constater la pureté de cette matière

(1) Dans l'attaque on pèse la chaux d'abord à l'état de carbonate, ensuite à l'état de chaux, et la différence entre les deux poids doit être rigou-

étrangère. C'est la chaux qui, sous le moindre poids, rend les matières inattaquables le plus facilement solubles et fusibles à basse température : c'est la seule substance, parmi celles que l'on pourrait être tenté de choisir, qui se prépare aisément à l'état de pureté absolue. Je donnerai à la fin de ce Mémoire la méthode convenable pour l'obtenir. Employée en petite quantité, la chaux donne, avec les matières silicatées ou alumineuses, un verre fusible, parfaitement limpide et transparent lorsqu'il n'y a pas de métaux colorants. Sa fusion est aussi tranquille que celle du verre ordinaire, parce qu'aucun des gaz ne se dégage avant et après sa formation. Cette propriété précieuse fait qu'on peut attaquer 2 ou 3 grammes de silicate dans un creuset plus petit qu'un dé à coudre, et par cela même très-facile à porter à une température élevée par une lampe.

Enfin l'exactitude avec laquelle il est possible de peser la chaux est telle, qu'on peut retrouver, à 1 milligramme près, celle que l'on a ajoutée à une matière qui n'en contient pas, et que, par conséquent, on peut, avec autant de rigueur, déterminer cet élément dans les matières qui en contiennent naturellement. J'ai dit qu'une petite quantité de chaux introduite dans un silicate, en le rendant soluble dans les acides, n'en laissait pas moins les alcalis à l'état de combinaison avec la silice, et ne nuisait pas, par conséquent, à leur fixité. Je peux prouver directement que les alcalis ne se perdent nullement dans cette circonstance.

J'ai pris :

Orthose à base de soude et de potasse.......	2026,5
Carbonate de chaux, 1025, donnant : chaux..	574,0
	2600,5

---

reusement les $\frac{28}{50}$ du poids du carbonate de chaux. L'équivalent de la magnésie, seule substance que l'on peut craindre d'y avoir laissée, est assez différent de l'équivalent de la chaux, pour que cette épreuve soit décisive.

Le verre produit avec le mélange de ces matières a été calciné, puis fondu : il pesait encore 2600,5.

Il a été introduit avec son creuset de platine dans deux autres creusets de même métal; le tout, renfermé dans un bon creuset de terre, a été porté dans une forge alimentée avec des escarbilles (1) à une température telle, que le creuset de terre est devenu liquide, que les deux creusets extérieurs en platine ont été fondus. Le creuset intérieur seul se trouvait à peu près intact : il contenait le verre dont le poids était encore de 2600,5.

Ceci posé, voici comment je procède à ces attaques par la chaux : Je pulvérise grossièrement le silicate au tas d'acier; je passe au tamis de soie, je fais digérer la poudre avec un peu d'acide nitrique très-étendu, je lave et je sèche. La matière calcinée (pour déterminer la perte en eau) est dans un *très-petit* creuset de platine taré, du poids de 5 à 6 grammes, et suffisant pour attaquer 2 à 3 grammes de matière. J'introduis du carbonate de chaux pulvérulent au-dessus de la matière, et je pèse, après avoir chauffé pendant quelque temps à 200 degrés, sans dépasser beaucoup cette température. Je mélange avec le plus grand soin, au moyen d'une petite spatule de platine. Avec les barbes d'une plume de corbeau, je *nettoie* la spatule et les parois du creuset, que j'isole même un peu de la matière, en faisant passer les barbes de plume entre la matière et le creuset jusqu'à une petite profondeur. Toute cette opération n'a dû rien faire perdre de son poids au mélange. Remis sur le plateau de la balance, il doit plutôt avoir subi une légère augmentation de poids, due à l'eau hygrométrique. Je calcine la chaux à la chaleur d'une lampe à double courant; je fonds le verre en introduisant au-dessous de la lampe un chalumeau à large orifice communiquant avec le soufflet d'une lampe d'émail-

(1) Voyez *Comptes rendus*, tome XXXV, page 796.

leur (1). Tout autre mode de production pour la chaleur est excellent, pourvu qu'il soit suffisant et que le creuset soit convenablement protégé. La matière ainsi fondue doit être limpide et porter toutes les apparences de l'homogénéité déterminée par une liquidité parfaite : elle doit avoir le même poids que le mélange entièrement *fritté*, et ce poids doit être tel, qu'il dénote pour la chaux une pureté absolue. Quand on fond des silicates à oxydes métalliques altérables, on remarque, en général, que cette altérabilité est excessivement faible dans l'atmosphère si restreinte des petits creusets dont je me sers. Mais elle peut être constatée par la balance avec une précision extrême (quand déjà on s'est assuré que le carbonate de chaux employé perd le *poids théorique*), en comparant le poids réel du verre avec le nombre qu'on obtient, en ajoutant le poids de la matière employée avec le poids de la chaux *calculé*. Cet élément est essentiel à déterminer, d'abord pour qu'on puisse fixer plus tard l'état d'oxydation des métaux dans la matière primitive; et aussi pour qu'on puisse connaître exactement la quantité de chaux qui se trouve artificiellement dans la matière attaquée.

On extrait ensuite le verre (qui se détache toujours seul et entièrement lorsqu'il ne contient pas de fer), au besoin, en déformant successivement dans deux ou trois directions

(1) Voici comment sont fabriquées les lampes de fusion dans mon laboratoire : Un bec d'Argant à double courant de 30 millimètres de diamètre extérieur, communique avec un vase de Mariotte à niveau constant par un tube muni d'un robinet. Le combustible est de l'alcool à 92 degrés saturé d'essence de térébenthine (mélange appelé à Paris gazogène liquide et très-économique). Un chalumeau introduit dans le tube intérieur de la lampe et muni d'une ouverture de 2 millimètres à $2^{mm},5$ de diamètre porte dans la flamme le vent d'un soufflet. La flamme doit être entourée d'une cheminée en cuivre, très-courte, et sous laquelle l'accès de l'air soit très-facile entre son bord inférieur et la mèche.

Une autre lampe à essence de térébenthine me permet de porter des creusets assez gros à la température de la fusion de la fonte; quand tous les perfectionnements que cet appareil comporte seront réalisés, j'en publierai la description dans ce recueil.

le creuset de platine qui se répare ensuite avec une très-grande facilité. On pulvérise assez grossièrement dans un mortier d'agate recouvert d'un linge fin, auquel on a fait un trou pour laisser passer le pilon. En frappant légèrement sur le pilon avec un très-petit maillet, *on concasse* le verre et l'*on broie* le moins possible. On peut ainsi ne perdre que quelques milligrammes de la substance, si elle est précieuse. Mais la matière étant parfaitement homogène, une perte même très-forte serait sans inconvénient.

Cette petite opération mécanique pourrait être supprimée; car le verre s'attaquerait jusqu'au centre. Mais on éprouverait là cet inconvénient qui arrive si souvent dans les attaques au carbonate de soude. La dissolution, au lieu d'être complète au bout de quelques minutes, exigerait plusieurs heures. Lorsque les verres sont pulvérisés, en moins de dix minutes de contact avec l'acide nitrique que l'on agite constamment, la liqueur est solidifiée par la silice en gelée parfaitement limpide et incolore, ce qui est la seule garantie de sa pureté.

On peut effectuer l'analyse sur tout ou partie du verre que l'on peut préparer en assez grande quantité pour qu'elle puisse servir à plusieurs opérations.

Voici les quantités de chaux dont je me sers dans quelques cas :

	Quantité de chaux p. 1.	Quant. de carbon. de chaux corresp. p. 1.
Roches feldspath., porphyr., etc.	0,15 à 0,2	0,3 à 0,4
Minér. analogues aux feldspaths..	0,23	0,4
Silicates d'alumine (disthène, etc.).	0,3 à 0,4	0,5 à 0,7
Corindon, aluminates, etc......	0,4 à 0.5	0,8 à 1

Plus la proportion de chaux à ajouter est grande, plus la chaleur nécessaire à la fusion et à la production d'un verre homogène s'élève.

Les procédés de calcination employés par les chimistes en cas semblables, suffisent amplement dans celui-ci.

Si l'on veut se débarrasser (*voyez* page 27), par l'acide chlorhydrique gazeux, du fer, du manganèse, et, comme je le ferai voir plus tard, d'autres métaux encore que contiennent les silicates, il faut effectuer ce traitement avant l'attaque par la chaux. On recueille les chlorures métalliques dans une capsule de porcelaine, on lave, par décantation, la matière silicatée restée dans la nacelle après l'avoir pesée (dans un étui en verre), et l'on évapore ensemble tous les chlorures avec un excès d'acide nitrique dans la même capsule de porcelaine; on calcine légèrement les nitrates, etc., on en fait l'analyse par les procédés déjà décrits. On y trouve tout, excepté la silice et l'alumine.

Quant à la matière restée insoluble dans la nacelle, et qui est ordinairement agglutinée, quoique très-poreuse, on la pèse, on cherche si elle est attaquable. Quand elle ne l'est pas, on prend tout ou une partie, et on la fond avec la chaux. Elle contient toute la silice, toute l'alumine avec de la chaux, de la magnésie, des alcalis, etc., mais aucune trace de fer ou de manganèse ne s'y rencontre.

Avant de terminer, je dirai un mot de la préparation des réactifs dont je me sers :

Acide nitrique.—Acide du commerce distillé deux fois, après digestion très-longue avec un mélange de nitrates de baryte et d'argent dissous et en excès.

Nitrate d'ammoniaque. — Acide nitrique pur et ammoniaque distillée; celle-ci en excès à peine sensible : on fait cristalliser.

Acide oxalique. — Sucre candi dissous dans de l'eau contenant quelques gouttes d'acide oxalique *pur:* la solution filtrée et un peu évaporée est traitée par de l'acide nitrique pur dans des vases de platine.

Oxalate d'ammoniaque. — Acide oxalique ainsi préparé, et ammoniaque distillée.

Acide sulfurique du commerce. — Distillé avec un peu de sulfate d'ammoniaque.

Acide chlorhydrique gazeux. — Dans un grand flacon tubulé, on introduit du sel marin fondu, puis de l'acide chlorhydrique concentré du commerce jusqu'à remplir à moitié le flacon. Une tubulure porte un tube à entonnoir, terminé à sa partie inférieure par un tube effilé recourbé verticalement (1), par lequel on introduit de l'acide sulfurique concentré. Le gaz se lave dans un flacon de Woolf, contenant de l'eau, et se sèche *à peu près* au moyen d'un flacon contenant de l'acide sulfurique. Le gaz doit arriver au tube de porcelaine au moyen d'un long tube de caoutchouc, ce qui rend l'appareil très-maniable. Quand on met les premières portions d'acide sulfurique, il y a un dégagement considérable de gaz enlevé à l'acide chlorhydrique du commerce et qui sert à chasser l'air des appareils. Puis peu à peu le sel marin s'attaque lui-même à la température ordinaire, et, à partir de ce moment, le courant de gaz est aussi facile à régler et aussi constant qu'un dégagement d'acide carbonique au moyen du marbre.

Chaux des attaques.—Il faut dissoudre du marbre blanc dans l'acide nitrique, amener à sec et calciner dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'on ait décomposé un peu de nitrate de chaux, et formé de la chaux caustique à la surface, reprendre par l'eau distillée, et faire bouillir la liqueur trouble pendant quelque temps. On filtre à travers du papier d'analyse, et on verse la dissolution froide dans du carbonate d'ammoniaque concentré et en excès. On décante et on lave longtemps à l'eau chaude sur un entonnoir obstrué par une mèche de coton. S'il restait du nitrate d'ammoniaque dans le carbonate de chaux, il se formerait du nitrate de chaux pendant la dessiccation ou le commencement de la calcination, et la perte de poids que ce carbonate de chaux accuserait au feu serait fautive.

---

(1) *Voyez* cet appareil représenté dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIII, *fig.* 2.

Les méthodes que je propose sont employées journellement, par mes élèves, au laboratoire de l'École Normale. Je puis donc dire qu'elles ont reçu la sanction de l'expérience. Elles ont également reçu un contrôle éclairé et sérieux; car des analyses très-nombreuses et très-exactes ont été déjà exécutées : les résultats en seront publiés sous ma responsabilité.

Il m'est bien agréable de pouvoir citer, à la fin de ce travail, le nom d'un de mes élèves, jeune chimiste déjà fort habile, M. Fouqué, dont les analyses très-précises ont contribué à me confirmer dans l'opinion que mes méthodes peuvent rendre des services réels, et dans l'espoir qu'elles seront favorablement accueillies.

ACTION

Exercée par les acides et par les chlorures alcalins et terreux sur l'essence de térébenthine, sur le sucre, sur l'alcool et sur l'esprit-de-bois. — Production des alcalis éthyliques et méthyliques au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT,

Préparateur de Chimie au Collége de France.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 24 mai 1852.

PREMIÈRE PARTIE.

Action exercée par les acides et par les chlorures alcalins et terreux, sur l'essence de térébenthine, sur le sucre et sur l'alcool.

Un grand nombre de matières organiques sont modifiées par l'action des acides : tantôt l'acide s'unit à la substance organique, d'ordinaire avec perte d'eau, et donne naissance à un corps copulé, soit neutre, soit acide; ce mode d'action se présente très-souvent avec l'acide sulfurique.

Tantôt la présence de l'acide détermine, soit la fixation de l'eau sur la matière avec laquelle il se trouve en contact (glucose), soit l'élimination de cette même eau avec production d'un composé nouveau (gaz oléfiant). Parfois même deux molécules s'unissent (éthers), ou bien une molécule se dédouble (corps gras neutres) sous l'influence des acides. Tantôt enfin, le corps se modifie sans changer de composition : il subit une transformation isomérique.

Les acides ne sont pas les seuls corps susceptibles de donner naissance à des phénomènes de cet ordre : les chlorures métalliques, le chlorure de zinc particulièrement, agissent d'une manière analogue. M. Kuhlmann et M. Masson ont signalé l'action éthérifiante exercée par ces corps ; M. Barreswil a récemment indiqué la transformation de la cellulose en glucose, sous l'influence du chlorure de zinc. Enfin, ces mêmes agents modifient, d'après M. Cahours et M. Gerhardt, l'essence d'anis et celle d'estragon, sans en changer la composition et sans s'y combiner, au moins d'une manière stable.

Ces modes d'action divers (combinaison avec l'agent modificateur, complication ou dédoublement moléculaire, fixation ou élimination d'eau, modification isomérique) ne sont pas, en général, exclusifs les uns des autres. Tantôt l'un d'eux se manifeste avec plus de netteté dans une réaction, et les autres effets semblent exclus complétement, ou tout au moins purement secondaires et consécutifs ; tantôt le phénomène offre une physionomie mixte. Cet ordre de faits présente des nuances infinies ; on passe d'un mode d'action à l'autre d'une manière insensible. Aussi ces phénomènes, malgré leur diversité apparente, semblent-ils présenter des caractères communs, une physionomie analogue ; ils ont été souvent rapprochés, surtout par les auteurs qui se sont occupés de l'éthérification.

J'ai repris l'étude de l'action exercée par les acides et par quelques autres matières sur l'essence de térébenthine,

sur le sucre et sur l'alcool ; je suis arrivé à des résultats que je vais indiquer successivement.

I. — *Essence de térébenthine*.

Les acides minéraux énergiques agissent, en général, à froid sur l'essence de térébenthine : elle s'unit à l'acide chlorhydrique, fixe les éléments de l'eau sous l'influence de l'acide nitrique, se modifie isomériquement par l'action des acides sulfurique et phosphorique. Cette dernière action, étudiée avec tant de soin par M. Deville, enlève à l'essence, avec son pouvoir rotatoire, la propriété de fournir de l'hydrate et du camphre artificiel.

Un grand nombre d'autres corps jouent un rôle analogue, à une température plus ou moins élevée, comme je l'ai constaté. Dans mes expériences, tout se passe en vases clos, en général sans dégagement gazeux, sans combinaison de l'essence avec les corps mis en présence, et même d'ordinaire sans que ces corps entrent en dissolution dans l'essence, sans qu'ils en fixent aucune portion sur eux-mêmes. C'est une transformation isomérique par contact.

Les caractères employés dans l'étude de ces phénomènes sont les suivants : pouvoir rotatoire (1), densité, point d'ébullition et distillation ; production de l'hydrate et du camphre artificiel.

Je classerai les actions produites d'après la température à laquelle elles se sont développées.

---

(1) Cette détermination a été faite avec les diverses précautions et vérifications prescrites par M. Biot. Je me suis surtout attaché à opérer d'une manière comparative et par séries simultanées. Mes nombres sont déduits en général de 6 couples d'observations alternées faites avec un tube de 200 millimètres. Je dois remercier ici M. Bouchardat de l'obligeance avec laquelle il a bien voulu, sur la recommandation de M. Biot, mettre complétement à ma disposition l'appareil de l'Hôtel-Dieu durant des recherches prolongées près de deux ans.

1°. *Actions exercées à froid.*

Aux faits déjà connus relativement à l'action des acides sulfurique, phosphorique, fluorhydrique, etc., je me bornerai à ajouter les suivants :

A. Le fluorure de bore agit sur l'essence de térébenthine et sur l'essence de citron. Son action présente deux ordres de phénomènes distincts : absorption du gaz, transformation du carbure.

Il est absorbé en quantité variable avec la température et diverses autres conditions; cette absorption monte vers 20 degrés à 6 ou 8 pour 100 du poids de l'essence.

L'essence se modifie simultanément; elle rougit fortement, même à l'abri du contact de l'air, et s'épaissit en prenant d'abord l'odeur du térébène. La modification isomérique peut être mise en évidence à l'aide de quelques précautions; elle présente alors des phénomènes fort curieux et d'une grande netteté. Il suffit, pour cela, d'introduire dans une très-large éprouvette 2 volumes de fluorure de bore gazeux et 1 volume d'essence de térébenthine. Celle-ci commence à absorber le gaz, rougit, s'échauffe et entre bientôt en ébullition dans sa totalité; après refroidissement, elle est devenue visqueuse et dichroïque; elle a perdu complétement son pouvoir rotatoire; enfin, elle est transformée en liquides volatils presque exclusivement à 300 degrés et au-dessus.

Dans les conditions que je viens de décrire, 1 partie de fluorure de bore (2 volumes) a transformé complétement 160 parties d'essence (1 volume) sans décomposition ni dégagement gazeux : le phénomène principal est évidemment la transformation isomérique par contact.

L'un des phénomènes les plus saillants dans cette action, c'est l'énorme dégagement de chaleur qui l'accompagne; cette chaleur ne saurait être attribuée qu'en partie très-minime à la combinaison entre le fluorure et l'essence, vu la

faible proportion relative du premier (1). Elle résulte surtout de la transformation isomérique subie par le carbure; c'est en abandonnant cette chaleur, que la molécule perd son pouvoir rotatoire et se condense en des liquides plus fixes, sans doute polymériques. C'est ici l'analogue de l'oxyde de chrome chauffé, se changeant avec incandescence en oxyde insoluble dans les acides.

J'avais pensé d'abord que cette transformation se produisait au moins en partie par propagation du mouvement moléculaire. Excitée sur un point du liquide, elle gagnerait de proche en proche en développant un nouvel état d'équilibre plus stable que l'état primitif. Mais cette hypothèse me semble peu probable, car l'addition à l'essence en transformation d'une nouvelle proportion d'essence froide, arrête ou diminue l'action; si l'on opère avec des essences chauffées d'avance à l'ébullition, le phénomène est peut-être moins prononcé qu'avec des essences froides. Enfin, l'alcool absolu, dissous en petite quantité dans l'essence, ne s'éthérifie pas au moment où l'essence se transforme.

Le térébène absorbe également le fluorure de bore, mais sans rougir, sans s'épaissir, sans s'échauffer notablement.

B. J'ai répété les expériences de M. Deville sur la production du térébène et sur celle du colophène; j'ai particulièrement cherché la combinaison dont on peut virtuellement admettre l'existence entre l'acide sulfurique et le carbure. Mais l'emploi de l'acide soit ordinaire, soit fumant, d'une part, celui des essences de térébenthine, de citron et du terpinol ($C^{20} H^{16}. HO$), de l'autre, avec ou sans refroidissement du mélange, ne m'a jamais fourni de sel de baryte copulé en proportion sensible. Toutefois,

---

(1) On peut remarquer à cet égard que, 1 partie d'oxygène, employée à brûler de l'essence de térébenthine, dégage 3300 calories; or, dans les conditions ci-dessus, 1 partie de fluorure de bore, employée à transformer de l'essence, développe au moins 11000 calories.

j'ai observé le fait suivant qui indique une certaine affinité entre l'acide et le carbure : l'acide sulfurique enlève à l'huile de naphte du commerce l'essence de térébenthine qu'elle contient en forte proportion ; il l'entraîne en totalité sous forme d'un magma rougeâtre, tandis que le liquide limpide qui surnage n'a plus de pouvoir rotatoire et n'absorbe plus le fluorure de bore ; ce dernier fait y démontre l'absence de l'essence même modifiée. Ce phénomène peut s'expliquer, soit que l'acide ait formé avec l'essence une combinaison, soit qu'il ait simplement agi à la manière du chloroforme, enlevant l'iode à sa dissolution aqueuse.

C. Les acides faibles (oxalique, tartrique, acétique) et le chlorure de zinc, sont sans action à froid sur l'essence, même après un mois de contact. Le fluorure de silicium n'est pas absorbé sensiblement à froid.

2°. *Actions exercées à 100 degrés.*

Chauffe-t-on à 100 degrés, dans un tube fermé, l'essence avec un acide sec ou du chlorure de zinc anhydre ; elle se modifie. Au bout d'un temps plus ou moins long, suivant les corps en contact avec elle, son pouvoir rotatoire diminue et son odeur change ; l'action est d'autant plus énergique, que l'expérience a duré plus longtemps. D'ailleurs, chauffée isolément à 100 degrés, l'essence n'est pas modifiée.

Voici les résultats numériques obtenus avec l'essence de térébenthine et l'essence de citron distillées, d'une part, divers acides et le chlorure de zinc, de l'autre :

SUBSTANCES EMPLOYÉES.	TEMPÉRATURE du bain.	DURÉE du contact.	DÉVIATION imprimée au rayon jaune moyen (teinte de passage), sous la longueur de 100 millim.	DÉVIATION imprimée au rayon rouge sous la longueur de 100 millim.	OBSERVATIONS.
I. Essence française non modifiée	° "	"	— 35°,4 ↖	— 27°,7 ↖	
La même seule	200 à 240	26h	"	— 27,0 ↖	
Essence et acide borique anhydre	100	130	— 23,0 ↖	"	
Essence et acide oxaliq. cristallisé	100	73	— 15,2 ↖	"	L'acide oxalique était exempt d'acide sulfurique (1).
Essence et acide oxaliq. cristallisé	100	130	— 9,1 ↖	"	
Essence et acide acétiq. aqueux	100	130	— 31,3 ↖	"	L'action de l'ac. cristallisable est plus énergique.
Essence et ac. tartrique cristallisé	100	130	— 28,6 ↖	"	L'essence prend une odeur citronnée analogue à celle qu'elle développe sous l'influence d'une température de 300 degrés.
Essence et chlorure de zinc distillé	100	130	— 15,5 ↖	"	L'essence commence à se colorer.
II. Essence anglaise	"	"	+ 18,6 ↗	+ 14,6 ↗	
La même seule	200 à 220	7 à 8	+ 18,5 ↗	"	
Essence et ac. acétique cristallisable	100	30	+ 14,7 ↗	+ 11,1 ↗	
Essence et ac. oxalique cristallisé	100	30	+ 16,2 ↗	"	
Essence et chlorure de zinc	100	4	+ 17,85 ↗	"	
III. Essence de citron	"	"	+ 72,5 ↗	+ 55,2 ↗	
La même seule	200 à 240	34	+ 72,7 ↗	"	
Essence et acide boriq. anhydre	100	20	+ 72,5 ↗	"	
Essence et ac. tartrique cristallisé	100	20	+ 72,9 ↗	"	
Essence et chlorure de zinc	100	20	+ 59,4 ↗	"	
Essence et ac. oxalique cristallisé	100	20	+ 66,7 ↗	"	
Autre échantillon	"	"	"	+ 52,2 ↗	
Essence et acide borique anhydre	100	30	"	+ 50,0 ↗	
Essence et ac. acétique cristallisable	100	30	"	+ 47,5 ↗	
Essence et ac. oxalique cristallisé	100	30	"	+ 49,4 ↗	
Essence et ac. tartrique cristallisé	100	30	"	+ 52,1 ↗	
Essence et ac. citrique cristallisé	100	30	"	+ 51,95 ↗	

(1) Les tubes dans lesquels l'essence a été chauffée avec l'acide oxalique dégagent,

L'action du chlorure de zinc, lente et faible à 100 degrés, acquiert une tout autre intensité à 270 degrés, température à laquelle la chaleur seule commence à agir sur l'essence de térébenthine; celle-ci se colore fortement et prend l'odeur du térébène; son action sur le rayon rouge tombe de — 27°,7 ↖ à — 11°,7 ↖; sa densité même varie sensiblement. Égale à 0,8673 (à 11 degrés) avant l'expérience, elle se trouve portée à 0,8698 (à 11 degrés).

La variation du pouvoir rotatoire n'est pas le seul caractère propre à nous attester la transformation subie par l'essence au contact des acides. Cette transformation nous est encore signalée par les changements survenus dans certaines propriétés physiques, telles que l'odeur, la densité, le point d'ébullition; son influence s'exerce même, jusqu'à un certain point, sur les aptitudes chimiques de la substance.

Ces faits résultent et de ce qui précède, et des observations suivantes :

A. *Distillation des produits modifiés.*

1°. L'essence modifiée par soixante-treize heures de contact avec l'acide oxalique a été soumise à une distillation fractionnée; elle se compose de plusieurs produits à points d'ébullition très-différents. Le premier et principal produit, mêlé sans doute avec l'essence inaltérée, en conserve le point d'ébullition. Il possède l'odeur du térébène, et dévie la teinte de passage de — 16°,8 ↖, au lieu de — 35°,4 ↖, déviation exercée par l'essence primitive; au lieu de — 15°,2 ↖, déviation correspondante au produit

au moment de leur ouverture, un gaz plus ou moins abondant. Ce gaz est un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone seulement. Il résulte de la décomposition spontanée de l'acide oxalique à 100 degrés. Ce corps, en effet, pris à l'état de pureté parfaite et sous la forme solide, commence à se décomposer en vase clos à la température de 100 degrés. Cette décomposition est d'ailleurs extrêmement lente; la présence de l'essence de térébenthine n'est pour rien dans le phénomène.

modifié brut. Le second est visqueux, coloré en jaune pur et non dichroïque. Il reste dans la cornue des produits presque solides et à peine volatils.

2°. J'ai réuni les produits modifiés par le chlorure de zinc, soit à 100 degrés, soit à 270 degrés (essence française), et je les ai distillés. Le premier liquide, obtenu vers 160 degrés, paraît renfermer de l'essence inaltérée. Il dévie en teinte de passage de — 24°,9 ↖, au lieu de — 35°,4 ↖, déviation primitive; au lieu de — 15°,5 ↖ et de — 15°,3 ↖ (ou — 11°,7 × $\frac{30}{23}$), déviation relative aux produits modifiés bruts. Le second liquide qui distille est déjà rosé; le troisième présente la viscosité, le dichroïsme prononcé et le point d'ébullition élevé du colophène.

3°. L'essence modifiée par l'acide acétique conserve dans sa totalité le point d'ébullition de l'essence primitive.

B. *Préparation de l'hydrate et du camphre artificiel, au moyen des produits modifiés.*

1°. Cent trente heures de contact avec l'acide oxalique paraissent enlever à l'essence la propriété de fournir de l'hydrate sous l'influence de l'acide nitrique.

L'acide chlorhydrique gazeux n'y forme plus que des traces de camphre artificiel solide; presque tout reste soit à l'état de combinaison liquide, soit dissous dans cette combinaison. Au contraire, l'essence inaltérée se prend en masse sous l'influence de cet agent, et ne produit le chlorhydrate liquide qu'en proportion inférieure à celle du camphre artificiel. De même, l'essence de citron, modifiée par l'acide oxalique, ne fournit plus de cristaux de chlorhydrate.

2°. L'essence chauffée à 100 degrés avec le chlorure de zinc, conserve la propriété de fournir de l'hydrate; mais il se forme avec plus de lenteur qu'avec l'essence non modifiée.

3°. L'essence modifiée soit par l'acide tartrique, soit par

l'acide acétique, donne également des cristaux d'hydrate, et cela aussi promptement que l'essence inaltérée.

Jusqu'ici, j'ai parlé seulement des modifications isomériques produites dans l'essence soumise à l'action des acides; un phénomène d'un autre ordre apparaît simultanément par l'action du chlorure de zinc distillé. Ce corps donne constamment naissance au développement d'un gaz inflammable. D'après l'analyse eudiométrique, ce gaz est de l'hydrogène pur. Il résulte d'un commencement de décomposition, soit du carbure lui-même, soit des petites quantités des principes étrangers qu'il renferme toujours, décomposition opérée sous l'influence du chlorure de zinc. Son développement est fort lent à 100 degrés; il croît avec la durée du contact absolument comme la variation du pouvoir rotatoire. A 270 degrés, il devient, de même que cette variation, plus rapide et plus énergique; il détermine la rupture des tubes, pour peu que le contact se prolonge. La proportion du gaz, au bout de cent trente heures de contact à 100 degrés, monte déjà à quinze ou vingt fois le volume du tube. Cette quantité est fort petite relativement au poids de l'essence employée, elle en représente environ 1 à 2 millièmes. Sa production n'est donc pas le phénomène prépondérant dans l'action du chlorure métallique. Ce qui domine, c'est l'action modificatrice, action attestée dans les mêmes conditions par une variation de plus de moitié survenue dans le pouvoir rotatoire (1).

Les corps que je viens d'indiquer et les corps analogues paraissent être les seuls susceptibles d'agir sur l'essence,

(1) Le camphre artificiel, $C^{20}H^{16}.HCl$, chauffé à 100 degrés avec le chlorure de zinc, dégage aussi un gaz inflammable. Ce gaz est d'ailleurs mêlé d'acide chlorhydrique.

Peut-être ce dégagement d'hydrogène est-il dû au dédoublement de l'essence en hydrogène et carbure isomère du camphogène: $C^{20}H^{16} = C^{20}H^{14} + H^2$.

Un à deux millièmes d'hydrogène produit répondraient, dans cette hypothèse, à la décomposition de 1 dixième de l'essence.

à la température de 100 degrés et au-dessus jusque vers 250 degrés. Du moins, l'essence maintenue cent trente heures à 100 degrés en présence du chlorure de calcium et de corps analogues, vingt heures en présence du cyanure de potassium, etc., n'est modifiée ni dans son pouvoir rotatoire, ni dans sa propriété de fournir de l'hydrate; chauffée pendant cinq heures entre 200 et 220 degrés en présence de l'eau, des trois chlorures terreux, du fluorure de calcium, de la magnésie et de la mousse de platine, pendant deux heures entre 200 et 240 degrés en présence des chlorures de calcium, de baryum, de sodium et du chlorhydrate d'ammoniaque, elle ne paraît subir aucune altération.

3°. *Actions exercées vers* 250 *degrés.*

Ce n'est que vers 240 à 250 degrés que l'essence commence à se modifier sous la seule influence de la chaleur. Cette modification, fort lente à cette température, est singulièrement accélérée et changée par l'intervention de diverses substances. Je citerai à cet égard le tableau des résultats suivants, résultats obtenus d'une manière comparative. Les tubes renfermant l'essence et les réactifs ont été chauffés en deux fois dans le même bain d'huile, et aussi exactement que possible à la même température.

SUBSTANCES EMPLOYÉES.	TEMPÉRATURE du bain.	DURÉE du contact.	DÉVIATION imprimée à la teinte de passage sous la longueur de 100 millimèt.	DÉVIATION imprimée au rayon rouge sous la longueur de 100 millimèt.	OBSERVATIONS.
I. Essence non modifiée............	″	″	— 35°,4 ↖	— 27°,7 ↖	
La même........................ ..	Entre 240 et 250°	7 à 8 h.	— 32,45 ↖	″	
Essence et chlorure de baryum.......	*Id.*	*Id.*	— 32,85 ↖	″	
Essence et chlorure de strontium.....	*Id.*	*Id.*	— 28,4 ↖	″	
Essence et chlorure de calcium.......	*Id.*	*Id.*	— 22,1 ↖	″	
Essence et eau......................	*Id.*	*Id.*	— 25,6 ↖	″	
Essence et fluorure de calcium........	*Id.*	*Id.*	— 5,9 ↖	″	Le produit a pris l'odeur du térébène.
Essence et iodhydrate d'ammoniaque..	*Id.*	*Id.*	″	— 9,8 ↖	Le produit s'est coloré fortement.
II. Essence anglaise non modifiée.....	″	″	+ 18,6 ↗	+ 14,6 ↗	
La même.......	250-260°	2 h.	+ 15,3 ↗	″	
La même.	240-250	7 à 8 h.	+ 18,1 ↗	″	
Essence et chlorure de baryum.......	*Id.*	7 à 8 h.	″	+ 13,4 ↗	
Essence et chlorure de calcium.......	*Id.*	*Id.*	″	+ 12,7 ↗	
Essence et chlorhydrate d'ammoniaque	*Id.*	*Id.*	″	+ 12,1 ↗	
Essence et fluorure de calcium.......	*Id.*	*Id.*	+ 7,4 ↗	″	

A ce tableau j'ajouterai le suivant, particulier à l'action du chlorure de calcium à diverses températures :

SUBSTANCES EMPLOYÉES.	TEMPÉRATURE du bain.	DURÉE du contact.	DÉVIATION imprimée à la teinte de passage sous une longueur de 100 millim.	DENSITÉ.
III. Essence non modifiée.	"	"	−35,4° ↖	0,8682 à 9°
Ess. et chlorure de calcium	250°	2^h	−25,15 ↖	0,8684 à 9°
Id.	220 à 250	51	−19,2 ↖	"
Id.	270	2	−15,2 ↖	"

A. 1°. Le produit modifié par un contact de deux heures à 250 degrés avec le chlorure de calcium, a été redistillé en ne recueillant que les deux premiers tiers. Le liquide ainsi obtenu dévie dans les mêmes conditions que ci-dessus, la teinte de passage de — 27°,2↖, au lieu de — 35,4↖, déviation primitive; au lieu de — 25°,15↖, déviation exercée par le produit modifié brut.

2°. Le produit modifié par un contact de deux heures à 270 degrés avec le chlorure de calcium distillé, entre en ébullition à 161 degrés comme l'essence non modifiée; le liquide passe incolore; à 165 degrés, tout est distillé.

B. L'essence modifiée, soit par l'eau, soit par le chlorure de calcium, conserve la propriété de fournir de l'hydrate. Le fluorure de calcium paraît lui enlever cette aptitude.

A de plus hautes températures, la chaleur fonctionne également comme agent générateur des modifications isomériques. Mais, vers 250 degrés, cette action est lente et faible, et les chlorures en augmentent fortement l'intensité saus que jamais ces deux ordres de phénomènes se rapprochent assez pour se confondre. Au contraire, vers 300 degrés, l'action des réactifs se complique trop profon-

dément de celle de la chaleur pour pouvoir en être distinguée.

D'après les observations que je viens d'exposer, l'essence est modifiée au contact des acides et de certains chlorures; ses propriétés physiques, pouvoir rotatoire, densité, odeur, point d'ébullition, et, jusqu'à un certain point, ses propriétés chimiques, subissent des altérations plus ou moins profondes. Dans un seul cas, celui du chlorure de zinc, la modification s'accompagne d'une décomposition ou d'un dédoublement.

Ces transformations présentent divers caractères que nous allons examiner successivement.

Ces caractères sont de deux ordres : les uns sont propres à désigner la transformation isomérique d'une manière générale; les autres sont particuliers aux diverses essences et aux divers agents modificateurs.

A. *Caractères généraux.*

1°. Ces transformations s'opèrent sans qu'à aucune température, l'essence se combine avec les corps employés, sans qu'elle les dissolve (sauf l'acide acétique), sans qu'elle se fixe sur ces corps. J'ai vérifié notamment ces faits avec les matières fixes et avec le chlorure de zinc. Cette absence de dissolution est éminemment propre à mettre en évidence le fait même dans l'action de contact, mais elle rend à peu près impossible d'épuiser l'action des réactifs sur l'essence. Aussi l'essence paraît-elle modifiée seulement d'une façon partielle et incomplète, et ses réactions sont-elles altérées plutôt dans leur intensité que dans leur nature même.

2°. Elles paraissent engendrer de nouveaux états permanents du carbure : en effet, le produit modifié par l'acide borique, examiné en novembre 1851, au moment de sa préparation, puis en février 1852, possédait sensiblement le même pouvoir rotatoire à ces deux époques. C'est là un

caractère qui n'appartient pas toujours aux transformations de ce genre.

3°. Elles se développent d'une manière lente et graduelle, et vont croissant avec le temps et avec la température. Toutes affaiblissent le pouvoir rotatoire.

De ces divers caractères se déduit nettement le fait suivant, résultat essentiel des expériences qui précèdent : Au contact des corps acides, quels qu'ils soient, l'essence de térébenthine subit une transformation isomérique; cette transformation par contact est, d'ordinaire, l'unique effet de l'action des acides. Les chlorures terreux agissent, vers 250 degrés, d'une manière analogue.

Cette conclusion s'étend aux divers carbures de la formule

$$C^{20}H^{16},$$

étudiés plus haut; elle est indépendante de leur individualité propre et de celle des agents modificateurs de chaque classe.

B. *Caractères particuliers.*

Cette transformation varie dans sa nature et son intensité avec chaque essence et avec chaque réactif. L'étude de ces variations n'est peut-être pas dépourvue d'intérêt; elle est propre à jeter du jour, tant sur les affinités particulières qui se manifestent dans les actions de présence, que sur la stabilité propre aux diverses molécules isomères qui possèdent la composition $C^{20}H^{16}$. Ces questions sont trop délicates pour que je puisse prétendre donner ici autre chose que quelques indications tirées des expériences qui précèdent :

1°. Ces actions se produisent seulement à partir de certaines limites de température propres à chaque groupe de substances, et probablement à chaque substance particulière. Ainsi, les acides minéraux énergiques et le fluorure de bore agissent à froid; les acides faibles à 100 degrés; les chlorures terreux et le fluorure de calcium, vers 250 degrés.

2°. Cette inégalité d'action se retrouve avec un même corps actif vis-à-vis des diverses essences. C'est ainsi que

l'essence de citron présente une résistance bien plus grande que l'essence de térébenthine vis-à-vis des mêmes agents. Les acides faibles (tartrique, citrique) sont même sans action sensible à 100 degrés sur l'essence de citron après trente heures de contact. Je rappellerai ici que la chaleur modifie l'essence de térébenthine vers 250 degrés, et l'essence de citron seulement au-dessus de 300 degrés. Je rappellerai encore les phases diverses que j'ai observées dans l'action de l'acide chlorhydrique sur ces diverses essences.

3°. La modification semble varier également et dans sa nature et dans son intensité, selon l'espèce des agents modificateurs. Voici ce qui indique ces variations :

(*a*) Le chlorure de calcium à 250 degrés diminue de pouvoir rotatoire du tiers de sa valeur, sans altérer la densité, tandis que le chlorure de zinc modifie en même temps le pouvoir rotatoire et la densité;

(*b*) L'acide acétique à 100 degrés et le chlorure de calcium à 270 degrés modifient l'essence, sans en altérer le point d'ébullition; tandis que le chlorure de zinc et l'acide oxalique la transforment, au moins partiellement, en liquides dont le point d'ébullition est plus élevé;

(*c*) Ces produits sont dichroïques dans le cas du chlorure de zinc, mais non dans celui de l'acide oxalique;

(*d*) Le pouvoir rotatoire des produits modifiés par le chlorure de zinc se concentre surtout dans la partie la plus volatile, ce qui indique dans les produits les moins volatils une activité moindre ou nulle. Cette concentration est presque insensible dans le cas de l'acide oxalique et du chlorure de calcium;

(*e*) Enfin, il y a quelques différences dans l'aptitude à former de l'hydrate.

4°. La modification, d'après ce qui précède, est presque toujours incomplète; on peut se demander, quand elle n'est pas tout d'abord totale et complète, si elle est progressive et porte sur la totalité de l'essence, ou bien si elle est complète tout d'abord, mais n'affecte qu'une partie du liquide.

Je n'ai cru pouvoir aborder cette question que dans le cas où l'acide sulfurique est l'agent modificateur. Dans ce cas, en effet, le produit final de la modification est inactif et ne produit pas de camphre artificiel; or, c'est sur ces deux caractères que j'ai cru pouvoir m'appuyer. Si l'essence est altérée progressivement et dans sa totalité, elle pourra, soit cesser de produire du camphre artificiel, soit produire un camphre artificiel correspondant au carbure modifié, et conséquemment moins actif que celui de l'essence primitive. Si, au contraire, la transformation est tout d'abord complète, mais partielle, la partie non altérée de l'essence donnera, seule, naissance au camphre artificiel, et il aura le même pouvoir rotatoire que celui fourni par l'essence primitive.

En conséquence, j'ai pris une essence dont l'acide sulfurique avait abaissé le pouvoir rotatoire de $-35°,4$ ↘ à $-22°,6$ ↘; je l'ai saturée par l'acide chlorhydrique, et j'ai traité par l'acide nitrique fumant. J'ai ainsi isolé du camphre artificiel. Le pouvoir rotatoire de ce camphre artificiel est d'environ $-25°$ ↘, nombre compris dans les limites relatives aux camphres artificiels formés par l'essence primitive. L'essence étudiée paraît donc un mélange d'essence inaltérée et d'essence privée de la propriété de fournir du camphre artificiel. Cette conclusion pourrait bien n'être applicable qu'à l'action des acides énergiques.

5°. Les chlorures actifs à 250 degrés ne fonctionnent pas simplement comme agents accélérateurs de l'influence exercée par la chaleur. La chaleur, en effet, développe, à 300 degrés, des produits à point d'ébullition plus élevé que celui de l'essence primitive, ce que ne fait pas le chlorure de calcium à 270 degrés.

Cette influence modificatrice, exercée par le chlorure de calcium, peut servir à expliquer un fait observé par MM. Soubeiran et Capitaine : le camphre artificiel agit sur la lumière polarisée ; décomposé par la chaux, il régé-

nère le carbure primitif ou camphène; mais ce carbure n'a plus de pouvoir rotatoire. L'absence de cette propriété est due sans doute à l'action exercée par le chlorure de calcium naissant sur le camphène également naissant. C'est l'étude de ce phénomène qui a été le point de départ des présentes recherches sur l'action des chlorures.

6°. L'une des actions les plus remarquables, c'est sans contredit celle qu'exerce le fluorure de calcium, matière insoluble et en apparence inerte. J'ai vérifié que l'essence n'en avait dissous aucune portion. Cet agent, qui paraît la modifier à la façon de l'acide sulfurique, conserve son activité, comme nous le verrons bientôt, vis-à-vis de l'hydrate d'essence de térébenthine, mais non vis-à-vis du sucre et de l'alcool. Ce corps paraît donc jouer le rôle d'un modificateur spécial à certaines substances (1).

Frappé de ces phénomènes, j'ai cherché à généraliser l'action des mêmes matières, à étendre celle des chlorures à diverses substances modifiées jusqu'ici seulement par les acides.

II. — *Hydrate d'essence de térébenthine.*

La première que j'aie soumise à un examen de ce genre, c'est une matière étroitement liée par sa génération, et, sans doute, par sa constitution, avec l'essence de térébenthine : c'est l'hydrate de cette essence.

Sous l'influence d'une trace d'acide sulfurique ou d'un autre acide, ce corps, dissous dans l'alcool et porté à l'ébullition, se dédouble, d'après List, en eau et en terpinol, $C^{20}H^{16}.HO$, huile volatile odorante qni vient nager à la surface de l'alcool :

$$C^{20}H^{16}.4HO = C^{20}H^{16}.HO + 3HO.$$

Cette même transformation s'opère en présence du chlorure de zinc à 100 degrés, des chlorures de calcium et de strontium, du fluorure de calcium et du chlorhydrate d'am-

(1) Le fluorure employé dans toute cette série d'expériences provenait d'un même échantillon.

moniaque entre 160 et 180 degrés. A cette température, l'eau, les chlorures de barium et de sodium m'ont paru sans action. Au-dessus de 200 degrés, l'hydrate seul commence déjà à se décomposer spontanément.

Ce mode d'action paraît même ne pas s'arrêter à un terme fixe, la production du terpinol, car la déshydratation peut être poussée beaucoup plus loin.

Ainsi, ayant chauffé l'hydrate solide à 250 degrés, en présence de l'iodhydrate d'ammoniaque cristallisé, j'ai obtenu dans le tube deux liquides superposés. La couche inférieure consiste dans une solution aqueuse, saturée d'iodhydrate d'ammoniaque, exempt d'ailleurs de composé nouveau; la couche supérieure, dans un liquide à peine coloré et doué d'une odeur fort analogue à celle du terpinol. Ce liquide, traité par l'acide chlorhydrique, ne se convertit plus en chlorhydrate cristallisé; il se change seulement en un liquide plus dense que l'eau.

Son analyse indique une déshydratation très-avancée; en effet :

$0^{gr},268$ de matière ont fourni 0,345 d'acide carbonique et 0,289 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes :

C............	86,01
H............	11,98
O............	2,01

Le terpinol renferme, d'après le calcul :

C............	82,76
H............	11,72
O............	5,52

L'essence :

C............	88,24
H.	11,76

Le produit analysé paraît donc avoir perdu les deux tiers environ de l'eau correspondante au terpinol. C'est sans doute un mélange de carbure et de terpinol. Cette perte

d'eau était d'ailleurs le seul fait que je voulusse vérifier par son analyse.

III. — *Sucre.*

L'action des acides sur le sucre se réduit à deux phases principales : 1° production du sucre modifié, sucre confondu généralement sous le nom de *glucose*, avec la matière cristallisée à laquelle ce nom appartient plus particulièrement ; 2° génération des matières humoïdes. Le premier se produit avec fixation, les secondes avec élimination d'eau.

Ces deux phases se retrouvent dans l'action des chlorures terreux sur la même matière, action produite en vases clos à 100 degrés. Cette action, du reste, un grand nombre de faits déjà connus permettaient de la soupçonner. La réaction exige le concours d'une trace d'eau pour se développer ; du moins, le sucre sec, chauffé à 100 degrés pendant seize heures, seul ou en présence des chlorures terreux secs, n'est aucunement modifié. Mais l'eau seule agit déjà sur le sucre, comme MM. Pelouze et Malaguti l'ont découvert. On sait d'ailleurs avec quel soin M. Soubeiran a étudié les changements successifs survenus dans une dissolution de sucre maintenue en ébullition. Aussi ai-je dû opérer toujours d'une manière comparative, et placer simultanément, dans le bain d'eau, un tube contenant du sucre avec addition d'une trace d'eau. L'action de cette petite quantité d'eau, même après quelques heures, est encore peu prononcée, et le précipité fourni par le tartrate de cuivre et de potasse, extrêmement minime.

En deux ou trois heures, au contraire, le chlorure de calcium agit très-fortement sur le sucre, et donne avec le sel de cuivre un précipité énorme. Cinq à six heures suffisent pour brunir fortement le sucre. Les chlorures de strontium et de barium agissent également, mais avec moins d'énergie. Le chlorhydrate d'ammoniaque, au contraire, altère rapidement le sucre ; quatre heures de contact à 100 degrés suffisent pour le noircir fortement. Par contre,

sont inactifs, ou à peu près, le fluorure de calcium, le chlorure de sodium, la mousse de platine, l'alcool étendu de son volume d'eau et employé en quantité notable, etc.

De toutes ces actions, celle du chlorhydrate d'ammoniaque est, je crois, la plus curieuse. La différence observée entre son action et celle du chlorure alcalin fixe, nous révèle dans la première substance des affinités toutes particulières.

Ces faits, ces altérations, nous présentent la physionomie multiple signalée dans l'action des acides. En effet, les chlorures employés paraissent généralement se combiner au sucre, soit avant, soit après sa modification; de plus, le sucre semble fixer les éléments de l'eau dont l'intervention est indispensable; enfin le sucre se modifie en même temps qu'il donne naissance à ces deux phénomènes (1).

IV. — *Alcool.*

L'ensemble des faits que je viens d'exposer m'a conduit à essayer l'action des mêmes agents sur l'alcool. Cette idée est d'autant plus naturelle, que l'analogie entre la molécule de l'essence de térébenthine et celle de l'alcool ne réside pas seulement dans le fait de l'action des acides sur ces deux molécules; mais on peut, jusqu'à un certain point, l'ad-

(1) Durant cette étude, j'ai noté quelques phénomènes relatifs à l'action du fluorure de bore sur diverses substances organiques; je vais les décrire en peu de mots : Le fluorure de bore noircit immédiatement la cellulose sous toutes ses formes (papier, coton, toile, bois), comme le prouve une expérience que l'on répète dans tous les cours.— Le sucre n'absorbe pas ce gaz et ne se colore pas à la température ordinaire. Chauffe-t-on ; il l'absorbe et noircit aussitôt.—La gomme et l'amidon l'absorbent lentement à froid en se liquéfiant, mais sans se colorer.—La poudre-coton pure l'absorbe faiblement sans se colorer, ni perdre la propriété de fulminer. Est-elle mêlée d'un peu de coton ordinaire; soit par réaction incomplète de l'acide nitrique, soit par addition directe; elle détone aussitôt dans l'éprouvette même. Cette expérience serait curieuse à répéter dans un cours public.— Le fluorure de bore, chauffé à 100 degrés avec de l'acide tartrique pendant huit à dix heures, ne lui enlève pas son pouvoir rotatoire.—La benzine, même bouillante, n'absorbe pas ce gaz.—Il éthérifie, à la température ordinaire, un mélange d'alcool et d'acide butyrique.

mettre dans leur constitution même. On sait, en effet, que, dans la théorie soutenue longtemps par M. Dumas, l'alcool renferme, comme molécule fondamentale, de l'hydrogène bicarboné. Ce dernier corps, d'ailleurs, se présente à nous, de même que l'essence de térébenthine, sous une grande variété d'états différents, soit à l'état libre (gaz oléfiant, huiles de vin, carbures développés sous l'influence du chlorure de zinc, etc.), soit à l'état combiné (iséthionates et combinaisons sulfuriques diverses de M. Regnault, etc.). Ces états divers résultent également ici de l'action des acides. La plupart des hydrogènes carbonés semblent caractérisés par cette variété; elle se retrouve jusque dans la naphtaline (paranaphtaline, chlorures de M. Laurent, etc.). On peut donc, je le répète, sans d'ailleurs attacher à ce rapprochement une valeur trop absolue, on peut rapprocher l'alcool et l'essence de térébenthine, soit au point de vue de leurs combinaisons (1), soit au point de vue de l'action de présence exercée sur eux par les acides. Cette action revêt, vis-à-vis de l'alcool, le caractère catalytique, et détermine la production des éthers; vis-à-vis de l'essence, elle produit seulement une modification isomérique.

Quoi qu'il en soit, d'après les faits connus jusqu'à ce jour, les acides et les chlorures métalliques sont les seuls corps éthérifiants; encore, dans ce dernier cas, presque tous les auteurs expliquent-ils la production de l'éther par l'intervention de l'acide chlorhydrique : ce dernier résulterait de la transformation du chlorure métallique en oxyde ou oxychlorure aux dépens de l'alcool, transformation constamment observée. Magnus a bien tenté d'éthérifier l'alcool

(1) M. Dumas a déjà insisté sur ce point dans la discussion relative à la théorie de l'éthyle; il a rapproché les deux carbures d'une part, de l'autre l'éther chlorhydrique et les chlorhydrates d'essence. Ces derniers, on le sait, traités par la chaux, régénèrent le carbure. Les faits aujourd'hui connus relativement à l'hydrate d'essence et au terpinol, permettraient d'étendre cette assimilation jusqu'à l'éther lui-même.

à 240 degrés sous l'influence du chlorure de calcium, mais sans résultat. J'ai été plus heureux.

Voici les résultats obtenus par l'action des chlorures, résultats qui doivent être rapprochés de ceux que fournit la chaleur pour se présenter dans toute leur netteté.

A. *Action des chlorures.*

Sous l'influence du chlorure de calcium, on peut développer, aux dépens de l'alcool, soit de l'éther, soit du gaz oléfiant. Voici dans quelles conditions : l'alcool absolu, chauffé vers 300 degrés pendant une heure et demie avec le chlorure de calcium pur et cristallisé, prend l'odeur de l'éther, mais sans fournir de gaz.

Chauffé pendant une heure et demie au-dessus de 360 degrés avec la même substance, il se sépare en deux couches, l'une aqueuse, l'autre éthérée, et le tube fournit, au moment où on l'ouvre, quinze à vingt fois son volume de gaz. Ce gaz a été lavé, à plusieurs reprises, avec de l'eau, puis traité par le brome, suivant la méthode de M. Balard : 30 parties de gaz se sont réduites à 2 par ce traitement. Il était donc constitué presque intégralement par du gaz oléfiant ; le résidu représente l'air contenu primitivement dans le tube. Le chlorure de calcium, qui a provoqué le dédoublement de l'alcool, subsiste sans altération ; le verre du tube n'est pas attaqué d'une manière sensible, s'il a été convenablement choisi ; enfin il ne paraît pas se former de carbure liquide. L'action est entièrement de même nature que celle qu'exerce l'acide sulfurique au-dessous de 170 degrés. Le gaz oléfiant paraît d'ailleurs résulter de l'action directe du chlorure sur l'alcool, car l'éther pur, chauffé à 360 degrés avec le chlorure de calcium, ne dégage aucun gaz.

Le chlorure de strontium, chauffé avec l'alcool pendant une heure au-dessus de 360 degrés, développe également l'odeur de l'éther. Mais ici l'action est bien plus faible ; on ne voit pas apparaître de gaz oléfiant, et souvent, pour

mettre l'éther en évidence, il faut distiller le liquide, et se borner à recueillir les deux ou trois premières gouttes (1).

L'action modificatrice paraît limitée à ces deux chlorures; elle s'efface complétement avec les chlorures de barium et de sodium, le bromure et l'iodure de potassium, le fluorure de calcium. La chaleur n'agit pas davantage dans ce sens; jusqu'au rouge, l'alcool résiste. Lorsqu'il se détruit, même en vase clos sans dépôt de charbon, la décomposition est complète, et ne donne pas naissance à de l'éther.

V. — *Esprit-de-bois.*

L'esprit-de-bois pur se comporte comme l'alcool, et même les actions analogues, devenues plus efficaces, révèlent dans ce corps une stabilité moins grande que dans la molécule alcoolique.

Déjà la température de 360 degrés commence à le modifier, quoique faiblement, et sans y développer aucun gaz. Après l'avoir subie, il se trouble légèrement par l'eau, indice probable de la production d'un carbure liquide.

Le chlorure de calcium, chauffé une heure au-dessus de 360 degrés avec l'esprit-de-bois pur, dédouble ce corps de la manière la plus nette, en deux couches, l'une aqueuse, l'autre huileuse, constituée sans doute par un carbure. Ce dernier liquide devient, à l'air, extrêmement fétide. En même temps se développe en abondance un gaz inflammable; ce gaz brûle sans donner naissance à la moindre trace d'acide chlorhydrique; l'eau en dissout plus de vingt fois son volume; il ne cède rien à la potasse solide; il possède, en un mot, l'odeur et les propriétés de l'hydrate de méthylène.

La production des liquides huileux se fait d'une manière directe, aux dépens de l'esprit-de-bois, comme celle du gaz oléfiant aux dépens de l'alcool; car l'hydrate de méthylène

(1) Par ce procédé on manifeste très-aisément l'éther mélangé à 50 parties d'alcool, mélange où son odeur n'est plus autrement accusée.

en solution aqueuse saturée n'est pas décomposé à 360 degrés en présence du chlorure de calcium.

Dans les expériences que je viens d'exposer, nous voyons le dédoublement des alcools en eau d'une part, en éther et carbure de l'autre, avoir lieu sous l'influence de corps exempts de toute propriété acide; ces corps ne subissent aucune décomposition dans la réaction. C'est là une action de contact pure et simple. On pourrait, il est vrai, invoquer soit la décomposition des combinaisons que le chlorure de calcium forme avec les alcools, soit l'affinité prédisposante de ce corps par l'eau. Mais ces combinaisons sont peu stables et se dédoublent aisément par la distillation à feu nu sans décomposition ni du chlorure, ni de l'esprit-de-bois ou de l'alcool. Quant à l'affinité pour l'eau, elle est hors de question, car j'emploie le chlorure tout cristallisé; or, dans cet état, ce corps perd de l'eau à des températures bien inférieures à 300 degrés.

La seule explication possible, c'est l'explication si bien développée par M. Mitscherlich à propos de l'action exercée par l'acide sulfurique sur l'alcool; c'est en vertu d'une action de présence exercée par le chlorure de calcium, que l'alcool s'éthérifie; cette action, à une température plus élevée, va jusqu'à la génération du gaz oléfiant. Elle est d'ailleurs entièrement analogue à l'action exercée par le chlorure de calcium sur l'essence de térébenthine; seulement dans un cas, le carbure préexiste; nous pouvons constater isolément sa modification (1). Dans l'autre cas, la substance se dédouble en se modifiant. A ce point de vue, on peut expliquer la production successive de l'éther et celle du gaz oléfiant par un même ordre d'idées. En effet, peut-on dire, l'alcool est-il soumis à l'influence modérée de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium; il

(1) M. Graham a déjà assimilé l'éthérification à la production du térébène et du colophène.

se dédouble, il développe de l'hydrogène bicarboné naissant qui l'éthérifie :

$$2\,C^4H^6O^2 - 2\,HO = C^4H^4,\ C^4H^6O^2 = C^8H^{10}O^2.$$

Si l'influence catalytique s'exerce avec plus d'énergie, alors l'hydrogène bicarboné lui-même se modifie plus profondément et perd son aptitude à se combiner. On obtient ainsi du gaz oléfiant, modification spéciale de l'hydrogène bicarboné, analogue à celle de l'essence de térébenthine par les acides, analogue au térébène par exemple.

SECONDE PARTIE.

Production des alcalis éthyliques et méthyliques par le chlorhydrate d'ammoniaque.

I. *Alcool.* — Guidé par les considérations que je viens de développer, j'ai pensé à utiliser la production de l'hydrogène bicarboné naissant, ainsi développé dans une liqueur neutre à une haute température pour le faire absorber par le chlorhydrate d'ammoniaque, et produire, par cette voie, les chlorhydrates des alcalis éthyliques.

J'ai chauffé ce sel d'abord avec la solution alcoolique de chlorure de calcium, puis avec l'alcool absolu isolément. Les résultats ainsi obtenus m'ont conduit à faire avec le sel ammoniac, sur l'essence de térébenthine et sur le sucre, les expériences que j'ai citées précédemment. L'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'alcool présente deux ordres de phénomènes distincts : l'éthérification d'une part, la production des alcalis éthyliques de l'autre.

1°. *Éthérification.*

Le chlorhydrate d'ammoniaque agit sur l'alcool à la manière du chlorure de calcium. Il éthérifie déjà à 280 degrés; vers 400 degrés (1), la décomposition de l'alcool est à peu près complète; le liquide contenu dans le tube se

(1) Cette indication de 400 degrés ne résulte pas d'une observation directe de la température, mais d'une estimation.

sépare en deux couches, l'une aqueuse, l'autre éthérée. La formation du gaz oléfiant est peu abondante. Cette action est encore plus nette et plus complète dès 360 degrés, avec l'iodhydrate d'ammoniaque.

L'éther produit sous cette influence représente l'un des faits d'action de présence les plus nets à certains égards. En effet, ici plus d'affinité prédisposante pour l'eau, plus de combinaison de l'alcool avec le chlorure; seulement une complication nouvelle intervient.

2°. *Production des alcalis éthyliques.*

Dans la couche aqueuse surnagée par l'éther, se trouve en dissolution un mélange de chlorhydrates (ou d'iodhydrates) des bases éthyliques. Cette conclusion résulte des faits suivants :

J'ai pris la liqueur même dans le cas du chlorhydrate, ou bien la solution obtenue en distillant avec de la potasse la liqueur fournie par l'iodhydrate, et condensant les vapeurs alcalines dans l'acide chlorhydrique. J'ai évaporé à sec, traité deux fois par l'alcool absolu, évaporé chaque fois à sec, et j'ai obtenu, comme dernier résidu, un sel cristallisant en larges écailles généralement un peu jaunâtres; sel très-fusible, extrêmement déliquescent. Ce sel, traité par la potasse, dégage un gaz alcalin, inflammable, brûlant avec une flamme livide, et possédant l'odeur forte et ammoniacale de l'éthylammine. Il suffit de redissoudre ce sel dans l'eau et de le précipiter par le bichlorure de platine seul ou alcoolisé, pour obtenir une matière propre à l'analyse.

Ces opérations, exécutées avec le sel provenant de trois tubes à iodhydrate d'ammoniaque, m'ont fourni les divers sels de platine dont je donne plus bas l'analyse.

Voici quelques détails sur ces sels. Le premier précipité obtenu consiste en chlorure double de platine et d'ammonium presque pur; traité par la potasse, il donne un gaz à peine inflammable. Les eaux mères concentrées fournis-

sent en abondance de grandes aiguilles plates d'un jaune orangé, constituées par un mélange de plusieurs sels, comme leur examen physique semble déjà l'indiquer. Cette matière, traitée par la potasse, dégage immédiatement et en abondance des gaz alcalins inflammables. Une nouvelle concentration des eaux mères donne encore naissance à des cristaux de sels doubles, mais, cette fois, assez peu abondante. Ces cristaux fournissent, par la potasse, des gaz ammoniacaux carburés.

L'analyse de ces divers sels de platine desséchés dans le vide, m'a donné les résultats suivants :

I. *Premier précipité.* $0^{gr},459$ de matière ont fourni 0,2065 de platine.

Ce qui fait, en centièmes, 44,99.

Le sel de platine et d'ammoniaque contient, en platine, 44,22.

J'ai regardé comme inutile de faire une combustion complète de ce précipité.

II. Sel obtenu par concentration des eaux mères du précédent.

I. $0^{gr},465$ de matière ont fourni 0,1975 d'acide carbonique et 0,162 d'eau.

II. $0^{gr},304$ de matière ont fourni 0,113 de platine.

III. $0^{gr},2405$ de matière ont fourni par la chaux sodée une quantité d'ammoniaque équivalente à 39 divisions de la burette de sucrate de chaux.

Or, $203^{div},5$ de la burette saturent $0^{gr},2130$ d'acide sulfurique monohydraté. Les 39 divisions équivalent donc à $0^{gr},0117$ d'azote.

Ces résultats conduisent à la composition suivante :

C............	11,58
H............	3,87
Pt............	37,17
Az............	4,87

La formule

$$C^5 H^5 + Pt Cl^2, Az H^3, H Cl$$

exige :

C............	11,63
H............	3,49
Pt............	38,22
Az............	5,43

Le sel analysé se rapproche donc de la formule

$$C^5 H^5 + Pt Cl^2, Az H^3, H Cl.$$

Le carbone et l'hydrogène s'y trouvent précisément dans les rapports nécessaires pour qu'il soit représenté par le sel double de platine et d'ammoniaque, plus un carbure de la formule

$$CH.$$

Or, tel est le caractère fondamental des sels appartenant aux séries des alcalis éthyliques. C'est d'ailleurs un mélange, fait qui résulte déjà de l'examen physique de la matière. Mais ce mélange se rapproche beaucoup de l'homogénéité; les quantités de carbone et d'hydrogène sont telles, que l'éthylammine paraît y dominer.

III. Sel obtenu par la concentration des eaux mères du précédent.

$0^{gr},262$ de matière ont fourni 0,102 d'acide carbonique.

Ce qui répond, en centièmes, à 10,62 de carbone; c'est donc encore un sel carboné, plus carboné même que le sel d'éthylammine.

La production de ces composés présente quelques particularités que je vais indiquer. Elle se fait seulement entre certaines limites de température, d'ailleurs fort étendues, limites comprises entre le rouge d'une part, et 300 degrés environ de l'autre. En effet, huit jours de contact à 100 degrés entre l'alcool et l'iodhydrate d'ammoniaque ne fournissent aucun résultat; à 250 degrés, l'action n'est pas plus pro-

noncée; à 300 degrés, l'action éthérifiante commence à se développer, mais la production des alcalis est nulle avec le chlorhydrate d'ammoniaque; du moins, $0^{gr},1515$ d'un sel de platine obtenu en traitant, selon les indications précédentes, la liqueur de cette opération, n'ont pas fourni par combustion trace d'acide carbonique. Ce n'est que vers 360 degrés que la production des alcalis commence à s'accomplir; à 400 degrés, cette production s'effectue avec facilité: une heure de contact suffit pour obtenir leurs chlorhydrates en quantité notable. La réaction, une fois commencée, paraît continuer à des températures plus basses. Au rouge, le chlorhydrate d'ammoniaque fournit encore, avec l'alcool, des sels déliquescents, mais en petite quantité; soit que la réaction cesse de s'opérer, soit que nous touchions aux limites de décomposition des alcalis éthyliques.

La quantité relative des réactifs employée pour produire ces phénomènes paraît avoir peu d'influence sur leur manifestation; seulement un excès d'iodhydrate d'ammoniaque, par exemple, est surtout favorable à la production des alcalis éthyliques; nous allons en trouver la raison dans l'action de ce sel sur l'éther lui-même.

En effet, comme nous l'avons vu, la production de l'éther paraît précéder la fixation de l'hydrogène bicarboné par le sel ammoniacal. Aussi ai-je cru devoir chauffer l'éther lui-même avec le chlorhydrate et avec l'iodhydrate d'ammoniaque. Le chlorhydrate paraît inactif, même à 400 degrés; il en est de même de l'iodhydrate à 250 degrés, mais vers 400 degrés l'éther, chauffé avec l'iodhydrate d'ammoniaque, se sépare en deux couches: l'une est de l'éther pur, l'autre une solution aqueuse des iodhydrates éthylammiques. Transformés en chlorhydrates, ils donnent naissance à des sels excessivement fusibles et déliquescents. Ces sels fournissent d'ailleurs, par la potasse, des gaz alcalins carburés. La formation du gaz oléfiant dans les tubes est à peine sensible.

La production d'eau aux dépens de l'éther, sans mise en liberté d'hydrogène carboné, gazeux ou liquide, concorde avec la fixation des éléments du carbure sur l'iodhydrate.

Dans ce cas spécial, j'ai eu des indications sur la présence du quatrième alcali de M. Hoffmann dans les produits obtenus. Voici comment : J'ai distillé avec de la potasse l'iodhydrate jusqu'à ce que le liquide cessât, d'une manière absolue, de fournir des vapeurs alcalines ; ce qui exige une ébullition assez prolongée, et l'addition répétée de petites quantités d'eau dans la cornue ; j'ai alors reconnu très-nettement que ce liquide évaporé fournit de nouveau des vapeurs alcalines assez abondantes au moment où la masse commence à se dessécher. C'est là, d'ailleurs, un caractère propre au quatrième alcali de M. Hoffmann. Ce corps est fixe ; chauffé fortement, il se décompose en eau, gaz oléfiant et triéthylammine :

$$C^{16}H^{20}AzO = C^{12}H^{15}Az + C^4H^4 + HO.$$

J'ai varié de diverses manières les recherches dont je viens d'exposer les résultats, mais sans obtenir de faits nouveaux ou suffisamment caractérisés. Je vais indiquer, en quelques mots, ces dernières expériences :

1°. Le chlorhydrate d'ammoniaque, prenant naissance à 250 degrés au sein de l'alcool par la décomposition du camphre artificiel ($C^{20}H^{16}.HCl$) au moyen de l'ammoniaque, ne produit ni composé nouveau, ni alcali éthylique ;

2°. Je n'ai pu combiner l'alcool avec l'ammoniaque en chauffant l'alcool ammoniacal, soit à 300 degrés, soit au rouge ; il semble que l'intervention d'une action modificatrice soit indispensable pour provoquer cette combinaison ;

3°. Le gaz oléfiant parfaitement pur, chauffé avec l'iodhydrate d'ammoniaque jusqu'au rouge, ne s'y combine pas ; au-dessus, il commence à déposer des traces de charbon, augmente légèrement de volume, et perd complétement la

propriété d'être absorbé, soit par le brome, soit par le protochlorure de cuivre : la présence de la mousse de platine ne détermine pas davantage la combinaison ;

4°. J'ai cherché à obtenir de l'hydrogène bicarboné naissant, en décomposant par la chaleur l'éther chlorhydrique ; ce corps, en effet, d'après les expériences de M. Thenard, se dédouble, au rouge, en gaz oléfiant et acide chlorhydrique : $C^4H^5Cl = C^4H^4 + HCl$.

Cette décomposition commence déjà à s'opérer à 360 degrés en présence du chlorure de calcium. J'ai vérifié directement la présence du gaz oléfiant, dans ce dernier cas ; celle de l'acide chlorhydrique est d'ailleurs fort évidente. Le chlorhydrate d'ammoniaque agit trop faiblement à 360 degrés. Au rouge, il y a toujours destruction plus avancée et dépôt de charbon. Une seule fois j'ai obtenu un chlorhydrate déliquescent, mais en proportion trop minime pour le soumettre à l'analyse.

L'iodhydrate d'ammoniaque détermine au rouge la décomposition complète de l'éther chlorhydrique sans former d'alcali. A 360 degrés, il paraît seulement donner de l'éther iodhydrique par double échange.

Tels sont les faits que j'ai constatés relativement à l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'alcool et sur quelques composés éthyliques.

II. *Esprit-de-bois.* — L'esprit-de-bois m'a fourni des résultats semblables, et cela à des températures plus basses et avec une facilité plus grande.

Chauffé pendant huit jours à 100 degrés avec de l'iodhydrate d'ammoniaque, il paraît donner naissance, sans dégagement gazeux ni autre modification apparente, à des traces d'un alcali méthylique ; du moins, le chlorhydrate de ce corps est déliquescent, possède une odeur de marée, et se dissout dans l'alcool absolu. La quantité produite était trop faible pour permettre une analyse.

A 300 degrés, le chlorhydrate d'ammoniaque développe, au sein de l'esprit-de-bois, une petite quantité d'hydrate de méthylène, en même temps il fixe sur lui-même les éléments de l'hydrogène carboné correspondant à cet alcool. Quatre tubes ainsi chauffés m'ont fourni, après deux évaporations à sec et deux traitements par l'alcool absolu, un chlorhydrate déliquescent et possédant une odeur de marée très-prononcée. Ce sel précipite abondamment à froid le bichlorure de platine, et fournit un sel jaune pulvérulent, presque insoluble à froid dans l'eau alcoolisée. Ce sel possède l'odeur de la méthylammine, et fournit, par la potasse, un gaz inflammable jouissant de cette odeur au plus haut degré.

Séché à 110 degrés, il donne les résultats analytiques suivants :

I. $0^{gr},328\frac{1}{4}$ de matière ont fourni 0,134 d'acide carbonique et $0,113\frac{1}{4}$ d'eau.

$0^{gr},359$ de matière ont fourni 0,148 d'acide carbonique et 0,125 d'eau.

II. $0^{gr},399$ de matière ont fourni 0,153 de platine.

$0^{gr},2535$ de matière ont fourni 0,0985 de platine.

III. $0^{gr},367\frac{3}{4}$ de matière traités par la chaux pure ont fourni une quantité d'ammoniaque équivalente à $10^{div},5$ de la burette de sucrate de chaux. Or $163^{div},5$ de la burette saturent 1,065 d'acide sulfurique monohydraté; les $10^{div},5$ équivalent donc à 0,0195 d'azote.

$0^{gr},222$ de matière traités par la chaux pure ont fourni une quantité d'ammoniaque équivalente à 34 divisions de la burette de sucrate de chaux. Or 202 divisions de la burette saturent 0,213 d'acide sulfurique monohydraté; les 34 divisions équivalent donc à 0,0102 d'azote.

$0^{gr},2025$ de matière traités par la chaux sodée ont fourni une

quantité d'ammoniaque équivalente à $35^{div},5$ de la même burette, c'est-à-dire à 0,0107 d'azote.

IV. $0^{gr},186$ de matière traités par la chaux pure ont fourni 0,3315 de chlorure d'argent.

Ces résultats conduisent à la composition centésimale suivante :

		I.	II.	III.
I.	C.	11,14	11,25	»
	H.	3,83	3,87	»
II.	Pt.	38,35	38,86	»
III.	Az.	5,3	4,6	5,3
IV.	Cl.	44,09	»	»

La formule

$$C^2H^4 + PtCl^2, AzH^3, HCl$$

exige :

C.	11,63
H.	3,49
Pt.	38,22
Az.	5,43
Cl.	41,23

Ce sel paraît donc renfermer le carbone et l'hydrogène dans les rapports nécessaires pour permettre de le représenter par un sel double de platine et d'ammoniaque, plus un carbure de la formule CH : or tel est le caractère fondamental des sels appartenant à la série des alcalis méthyliques. Il doit être regardé comme un mélange presque homogène, comme l'atteste la concordance des résultats analytiques. Le chlore seul présente un écart notable.

D'après les nombres obtenus, ce sel renfermerait les alcalis méthyliques, au moins jusqu'au troisième.

L'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'esprit-de-bois paraît être à son maximum aux environs de 300 degrés, du moins en ce qui concerne la production des alcalis. En effet, au-dessus de 360 degrés, ce corps donne naissance à de l'hydrate de méthylène en abondance, et à des liquides

huileux, semblables ou identiques à ceux que développe le chlorure de calcium. Mais la quantité de carbone fixée sur le sel est bien plus faible qu'à 300 degrés, soit que le carbure subisse immédiatement une modification plus profonde, soit que les sels formés d'abord se décomposent ultérieurement. Ce fait résulte de l'analyse du sel de platine obtenu avec les mêmes précautions que précédemment.

I. $0^{gr},2335$ de matière ont fourni 0,030 d'acide carbonique et 0,0575 d'eau.

II. $0^{gr},183$ de matière ont fourni 0,082 de platine.

Ce qui fait, en centièmes :

C.	3,50
H.	2,74
Pt.	44,59

La formule

$$\tfrac{2}{3}\,C^2H^2 + PtCl^2, AzH^3, HCl$$

exige :

C.	3,45
H.	2,30
Pt.	42,4

Le sel renferme donc encore le carbone et l'hydrogène dans les rapports propres à un sel méthylammique; mais ce sel est mêlé de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce mélange est d'ailleurs très-apparent. On reconnaît aisément dans ce sel deux matières, l'une jaune, l'autre orangée.

L'esprit-de-bois ammoniacal ne change pas de nature à 250 degrés.

J'ai fait quelques essais pour étendre ces recherches à l'alcool amylique. Ce corps paraît, vis-à-vis du chlorhydrate d'ammoniaque, aussi stable que l'alcool ordinaire.

Après deux heures de contact à 300 degrés, le sel de platine obtenu avec les précautions indiquées ci-dessus, n'a pas fourni trace d'acide carbonique sous le poids de

0gr,300. Deux heures de contact avec l'iodhydrate d'ammoniaque vers 250 à 280 degrés, commencent à fixer du carbone sur le sel ammoniacal, mais en proportion bien faible.

En effet, 0gr,1285 de sel de platine fournissent seulement 0,014 d'acide carbonique et 0,042 $\frac{3}{4}$ d'eau.

Ce qui fait, en centièmes :

C............	3,0
H............	3,7

Je n'ai pas poussé plus loin cette dernière étude.

Les faits que je viens d'exposer relativement à l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur les alcools se présentent, je crois, d'une manière plus nette dans la théorie de l'hydrogène bicarboné que dans celle de l'éthyle. Ici, en effet, nous voyons le chlorhydrate d'ammoniaque tout formé, préexistant, décomposer l'alcool, et fixer sur lui-même directement l'hydrogène bicarboné qui résulte de son dédoublement; cette action accompagne la production de l'éther et celle du gaz oléfiant. Les trois phénomènes paraissent produits par un même genre d'influence des corps mis en présence. Ces corps fonctionnent comme agents modificateurs; ils déterminent la transformation du carbure fondamental et sa fixation à l'état naissant sur l'alcool d'une part, sur le sel ammoniacal modificateur de l'autre; une portion plus ou moins notable du carbure se modifie plus profondément et est mise en liberté. Ces trois actions se manifestent dans un rapport et avec une intensité variables à une même température : tantôt l'une d'elles précède les deux autres, tantôt une autre prédomine. Avec l'alcool, l'éther paraît le premier; avec l'esprit-de-bois, il semble que l'alcali se développe d'abord.

Pour expliquer ces phénomènes dans la théorie de l'éthyle, il faut, ce me semble, avoir recours à des hypothèses plus compliquées, et rompre le lien qui les unit; il faut ad-

mettre, de plus, entre la molécule éthylique et le sel ammoniacal, une double décomposition peu probable. Cette réaction est, en un mot, l'opposée de celle en vertu de laquelle M. Hoffmann a reproduit les alcalis de M. Wurtz, et donné naissance à ces séries nouvelles d'alcalis si curieux et si importants; à ces séries dont le dernier terme réunit dans une même confirmation la théorie de l'ammonium et celle de l'éthyle.

Les faits consignés dans ce Mémoire sont, je crois, plus favorables à l'autre point de vue. Ils tendent, peut-être, à montrer que l'on a trop effacé, dans ces derniers temps, la théorie de l'hydrogène bicarboné. Cette théorie a pour elle l'analogie des éthers et des sels ammoniacaux, analogie développée tout d'abord par M. Dumas. Dans les derniers, en effet, le corps réel, celui qui existe à l'état libre, ce n'est pas l'ammonium qui répond à l'éthyle, c'est l'ammoniaque qui répond à l'hydrogène bicarboné; cette théorie s'appuie encore sur l'analogie entre la constitution des divers carbures et celle de l'alcool. Pour expliquer l'inactivité du gaz oléfiant, elle peut invoquer le fait des états différents sous lesquels se présente un même carbure, états produits souvent sous les mêmes influences au milieu desquelles le gaz oléfiant prend naissance. Enfin elle seule peut expliquer le lien étroit qui rattache la production de l'éther et celle du gaz oléfiant et des carbures isomères. Ce lien est complétement méconnu dans la théorie de l'éthyle. Les faits relatifs à l'action d'un même groupe de corps, acides et chlorures, sur l'essence de térébenthine et sur l'alcool, et la production directe des alcalis éthyliques par le chlorhydrate d'ammoniaque, viennent également, je crois, appuyer ce point de vue.

Du reste, ammoniaque, ammonium, hydrogène bicarboné, éthyle, ce sont là évidemment deux aspects corrélatifs sous lesquels se présente la constitution de ces deux ordres de composés; c'est tantôt l'une, tantôt l'autre des deux

physionomies qui domine dans une réaction déterminée. Mais chacune représente un certain nombre de phénomènes, phénomènes qui s'effacent ou se dénaturent si l'on veut faire prédominer un point de vue exclusif.

Ces deux points de vue ne sont pas d'ailleurs les seuls sous lesquels on puisse envisager la constitution de ces divers composés, mais ce sont, sans contredit, ceux qui se rapportent au plus grand nombre de faits, ceux qui s'offrent le plus souvent à l'esprit de l'observateur.

Ces aspects, multiples dans un même groupe de phénomènes, se présentent également dans l'étude d'un ordre de faits dont j'ai souvent eu à parler dans le cours de ce Mémoire, faits sur lesquels il repose peut-être tout entier; dans l'étude, en un mot, des actions de présence. Ces actions nous offrent des caractères bien divers, et prêtent aux interprétations les plus variées, suivant le groupe de phénomènes que l'on veut expliquer.

Rappelons ici seulement celles qui se rapportent aux phénomènes consignés dans ce Mémoire :

Dans ces phénomènes, la modification isomérique d'une molécule sous certaines influences, son dédoublement ou sa combinaison avec une autre, enfin sa combinaison avec le corps modificateur lui-même, ne semblent autre chose que les trois phases d'un même ordre de faits, les trois modes d'action d'une même cause.

En effet, ces actions portent un cachet particulier, cachet que l'on a entrevu dès l'origine, et que l'on a cherché à exprimer dans quelques cas spéciaux par les mots d'*affinité prédisposante:* l'influence multiple des corps actifs nous est souvent révélée par leurs aptitudes spéciales à former certaines combinaisons. Ces aptitudes peuvent se manifester, soit vis-à-vis du corps lui-même (acide chlorhydrique et essence de térébenthine), soit vis-à-vis des produits de la transformation (chlorhydrate d'ammoniaque et alcool), soit à la fois vis-à-vis du corps et vis-à-vis de ses produits

de décomposition (acide sulfurique, chlorure de calcium et alcool). Souvent au contraire c'est l'action purement modificatrice sur une certaine matière (essence de térébenthine et acides), qui se relie avec l'aptitude à la combinaison d'une substance susceptible de subir des actions analogues (alcool et acides). Il semble en tout ceci, dans ces phénomènes en apparence si divers, il semble que nous ayons à faire à un même mode d'action des forces moléculaires, mode ignoré jusqu'ici au point de vue mécanique, mais qui tend de jour en jour à être mieux connu, mieux défini, au point de vue de ses résultats chimiques.

RECHERCHES SUR UN NOUVEL ALCALI DÉRIVÉ DE LA PIPERINE;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

Les bases organiques, dont le nombre s'est considérablement augmenté dans ces dernières années, grâce aux procédés ingénieux et variés dont on doit la découverte à MM. Fristzche, Zinin, Fownes, Wurtz et Hoffmann, peuvent se séparer en deux groupes parfaitement tranchés. Les unes, généralement liquides et toujours volatiles, se rapprochent, par leur manière d'être, de l'ammoniaque dont elles remplissent les fonctions chimiques, et dont on peut les considérer comme dérivées, ainsi que l'a fait voir récemment M. Hoffmann dans ses belles recherches sur les bases méthylées, éthylées, etc.; les autres, plus complexes, et dont la nature nous est encore inconnue, éprouvent de la part de la chaleur une décomposition complète. C'est à ce dernier groupe qu'appartiennent les bases naturelles, ainsi que les bases *tétraméthylées*, *tétréthylées*, récemment découvertes par M. Hoffmann. Ces composés étant soumis à l'influence de certaines causes perturbatrices, et notamment à l'action

simultanée de la chaleur et des alcalis, se décomposent en donnant naissance à des bases ammoniacales, c'est-à-dire à des produits rentrant dans le premier groupe. C'est ainsi que la quinine, la cinchonine et la strychnine ont donné à M. Gerhardt de la quinoléine (leucoline); que la caféine a fourni à M. Rochleder de la méthylamine, et que la narcotine et la codéine ont été transformées, par MM. Wertheim et Anderson, en propylamine.

MM. Rochleder et Wertheim, dans un travail publié dans le tome LXX des *Annalen der Chem. and Pharm.*, travail qu'ils entreprirent dans le but de fixer l'équivalent de la piperine, annoncèrent qu'en soumettant à la distillation un mélange de piperine et de chaux sodée, on obtient une base huileuse, volatile, possédant toutes les propriétés de la *picoline*, et furent conduits par leurs expériences à envisager ce composé comme une espèce de pseudosel renfermant les éléments de la picoline avec un groupement organique quaternaire.

Désireux de faire une étude comparative de la picoline et de son isomère l'aniline, je distillai, d'après l'indication des chimistes précédents, 1 partie en poids de piperine bien pure avec $2\frac{1}{2}$ à 3 parties de chaux potassée. Le produit de la distillation, recueilli dans un récipient refroidi, se composait d'eau, de deux bases volatiles distinctes, et d'une trace d'une substance neutre, douée d'une odeur aromatique agréable, rappelant celle des dérivées de la série benzoïque. En traitant le liquide brut par de la potasse caustique en fragments, il se sépare une matière huileuse, légère, d'une odeur fortement ammoniacale, et soluble en toute proportion dans l'eau. Celle-ci, soumise à la distillation, passe presque en entier entre 105 et 108 degrés; vers la fin, le thermomètre monte rapidement jusqu'à 210 degrés, et reste sensiblement stationnaire. Le produit le plus volatil, qui forme plus des $\frac{9}{10}$ du liquide brut, étant soumis à une nouvelle rectification, distille intégralement à la

température de 106 degrés. Cette substance, qui possède tous les caractères d'un composé défini, se présente sous la forme d'un liquide incolore très-limpide, doué d'une forte odeur ammoniacale qui rappelle en même temps celle du poivre, bleuissant fortement le papier rouge de tournesol, possédant une saveur très-caustique, et saturant les acides les plus puissants. Cette base se dissout en toutes proportions dans l'eau à laquelle elle communique des propriétés alcalines très-prononcées. Cette dissolution se comporte d'une manière analogue à celle de l'ammoniaque à l'égard des dissolutions salines; néanmoins elle ne paraît pas redissoudre les oxydes de cuivre et de zinc.

En raison de son origine, je désignerai cette base sous le nom de *piperidine*.

Cette base forme, avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydriqne, sulfurique, azotique, oxalique, des composés parfaitement cristallisés. Le chlorhydrate donne, avec le chlorure d'or, une poudre cristalline formée de petites aiguilles d'un beau jaune, et, avec le bichlorure de platine, un composé cristallisant en longues aiguilles orangées qui peuvent acquérir plus de 1 centimètre de longueur lorsque la cristallisation s'opère avec lenteur.

Le sulfate, bouilli avec du cyanate de potasse, se change en sulfate de potasse, en donnant naissance à un produit qui correspond à l'urée.

Le même composé s'obtient en faisant passer à travers la base, pure ou dissoute dans l'alcool, un courant de chlorure de cyanogène humide; il se forme en même temps un chlorhydrate.

Soumise à l'analyse, après avoir été desséchée sur un excès de potasse caustique, puis redistillée, la base libre m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},440$ de matière ont donné 0,515 d'eau et 1,137 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},422$ du même produit ont donné 0,495 d'eau et 1,095 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},405$ du même produit ont donné 58 centimètres cubes d'azote à la température de 19 degrés et sous la pression de $0^{m},762$, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. $0^{gr},500$ d'un second échantillon ont donné 0,588 d'eau et 1,293 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	70,46	70,31	»	70,48
Hydrogène...	12,96	13,03	»	13,05
Azote.......	»	»	16,60	»

qui s'accordent avec la formule

$$C^{10} H^{11} Az.$$

En effet, on a :

C^{10}.........	60	70,58
H^{11}........	11	12,94
Az.........	14	16,48
	85	100,00

Or, cette formule est la plus simple qu'on puisse employer pour représenter la composition de la base précédente; car l'équivalent d'un corps composé ne saurait renfermer un nombre fractionnaire d'équivalents des substances élémentaires qui entrent dans sa constitution, mais il pourrait arriver que l'équivalent précédent fût un sous-multiple de l'équivalent réel de cette base. Pour le déterminer, j'ai pris la densité de sa vapeur, et fait l'analyse de plusieurs de ses sels.

Une première détermination de la densité de cette vapeur m'a conduit aux résultats suivants :

Température de l'air	20°
Température de la vapeur..	138°
Excès de poids du ballon...	$0^{gr},234$
Capacité du ballon........	168^{cc}
Baromètre................	$0^{m},767$
Air restant...............	0

D'où l'on déduit pour le poids du litre le nombre. 3,874
Et par suite, pour la densité cherchée.......... 2,982

Une seconde détermination, faite à une température plus élevée, m'a donné :

Température de l'air......	13°
Température de la vapeur..	196°
Excès de poids du ballon..	$0^{gr},203$
Capacité du ballon........	205^{cc}
Baromètre..............	$0^{m},765$
Air restant..............	0

D'où l'on déduit pour le poids du litre le nombre. 3,843
Et par suite, pour la densitée cherchée.......... 2,958

En supposant que la formule précédente représente 4 volumes de vapeur, le calcul donnerait en effet :

$$\begin{array}{lll} 10 \text{ vol. de vapeur C} & = & 8,440 \\ 22 \text{ volumes de H} & = & 1,522 \\ 2 \text{ volumes de Az} & = & 1,944 \\ \hline & & 11,906 \end{array}$$

$$\frac{11,906}{4} = 2,976$$

Les expériences précédentes établissent bien que l'équivalent de la piperidine est représenté par la formule admise plus haut :

$$C^{10}H^{11}Az ;$$

néanmoins, j'ai cru devoir la contrôler par l'analyse de quelques sels cristallisables et bien définis.

Le *chlorhydrate* se présente sous la forme de longues aiguilles incolores, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool ; la dissolution alcoolique l'abandonne sous forme de longs prismes. Ces cristaux se volatilisent à une température peu élevée, et ne s'altèrent pas à l'air.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},460$ de matière m'ont donné 0,418 d'eau et 0,827 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},400$ du même produit m'ont donné 40 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,584 de chlorure d'argent, soit 0,145 de chlore.

IV. $0^{gr},484$ d'un second échantillon m'ont donné 0,442 d'eau et 0,877 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},369$ du même échantillon m'ont donné 37 centimètres cubes d'azote à la température de 17 degrés et sous la pression de $0^{m},759$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	48,97	»	»	49,44	»
Hydrogène....	10,08	»	»	9,92	»
Chlore.......	»	»	29,00	»	»
Azote........	»	11,70	»	»	11,61

		Théorie.
C^{10}............	60,0	49,38
H^{12}............	12,0	9,87
Cl............	35,5	29,23
Az............	14,0	11,52
	121,5	100,00

L'*iodhydrate de piperidine* cristallise en longues aiguilles qui ressemblent beaucoup au chlorhydrate. L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},600$ de matière m'ont donné 0,309 d'eau et 0,620 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},495$ du même produit m'ont donné 28 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},764$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone.....	28,18	»	C^{10}........	60	28,30
Hydrogène...	5,72	»	H^{12}..........	12	5,65
Iode.........	»	»	I..........	126	59,43
Azote........	»	6,69	Az..........	14	6,62
				212	100,00

Le chlorhydrate de piperidine forme, avec le bichlorure de platine, un composé très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, cristallisable en longues aiguilles orangées.

Soumis à l'analyse, le *chloroplatinate de piperidine* m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},411$ de matière m'ont donné 0,158 d'eau et 0,307 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},476$ du même produit m'ont donné 20 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},402$ du même produit m'ont donné 0,136 de platine.

IV. $0^{gr},522$ d'un second échantillon m'ont donné 0,197 d'eau et 0,393 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,169 de platine.

VI. $0^{gr},480$ du même produit m'ont donné 0,709 de chlorure d'argent, soit 0,175 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone....	20,37	»	»	20,53	»	»
Hydrogène..	4,26	»	»	4,19	»	»
Azote......	»	4,93	»	»	»	»
Chlore.....	»	»	»	»	»	36,45
Platine.....	»	»	33,83	»	33,80	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{10}H^{11}Az\,Cl\,H,\,Pt\,Cl^2.$$

En effet, on a :

C^{10}..............	60,0	20,65
H^{12}..............	12,0	4,13
Az..............	14,0	4,82
Cl^3..............	106,5	36,65
Pt..............	98,0	33,75
	290,5	100,00

L'*azotate de piperidine* se présente sous la forme de petites aiguilles cristallines. On l'obtient en saturant la base par l'acide azotique affaibli, et évaporant sous le récipient de la machine pneumatique. Ce sel se décompose sous l'influence de la chaleur, en donnant des vapeurs douées d'une odeur aromatique. L'alcool le dissout facilement :

$0^{gr},500$ de ce produit m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,372 d'eau et 0,746 d'acide carbonique.

D'où l'on conclut, pour la composition en centièmes :

Carbone..............	40,68
Hydrogène..............	8,24
Azote..............	»
Oxygène..............	»

Le calcul donne :

C^{10}...........	60	40,54
H^{12}...........	12	8,11
Az^2...........	28	18,90
O^6...........	48	32,45
	148	100,00

L'acide nitreux attaque vivement la piperidine, et donne naissance à un liquide pesant, doué d'une odeur aromatique, que je n'ai pas obtenu en quantité suffisante pour pouvoir le purifier et le soumettre à l'analyse. Il est probable, si l'on se base sur les résultats obtenus par M. Hoffmann dans l'action réciproque de l'acide nitreux et de l'a-

niline, qu'il se forme le composé

$$C^{10}H^{10}O^{2},$$

et, par suite,

$$C^{10}H^{9}O^{2}.$$
$$(AzO^{4}).$$

Le *sulfate de piperidine* s'obtient directement en saturant l'acide sulfurique par la piperidine. C'est un sel cristallisable, déliquescent, et, par suite, très-soluble dans l'eau. L'analyse de ce sel conduit à la formule

$$SO^{3}C^{10}H^{11}Az, HO.$$

Si l'on fait bouillir une dissolution de ce sel avec du cyanate de potasse, en employant ces deux corps dans le rapport de leurs équivalents, il se forme du sulfate de potasse et un composé correspondant à l'urée, ainsi que le démontre l'équation suivante :

$$SO^{3}, C^{10}H^{11}Az, HO + C^{2}AzO, KO = SO^{3}, KO + C^{12}H^{12}Az^{2}O^{2}.$$

Il suffit, pour séparer l'*urée piperidique*, d'évaporer à siccité le liquide précédent, et de reprendre le résidu par l'alcool concentré, qui ne dissout pas trace de sulfate alcalin et se charge de l'urée. Le liquide alcoolique, étant abandonné à l'évaporation spontanée, laisse déposer l'urée piperidique sous la forme de longues aiguilles blanches.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},400$ de matière m'ont donné 0,339 d'eau et 0,830 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},521$ du même produit m'ont donné 0,445 d'eau et 1,075 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},316$ du même produit m'ont donné 60 centimètre cubes d'azote à la température de 17 degrés et sous la pression des 0,757, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	56,28	56,37	»	C^{12}....	72	56,25
Hydrogène.	9,38	9,45	»	H^{12}...	12	9,37
Azote.....	»	»	22,05	Az^2...	28	21,87
Oxygène...	»	»	»	O^2...	16	12,51
					128	100,00

Ce produit paraît encore se former lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'acide cyanique dans la piperidine. On obtient une masse solide, soluble dans l'eau et l'alcool, et présentant toutes les propriétés du composé précédent.

Lorsqu'on remplace les vapeurs cyaniques par le cyanate de méthylène, il se produit une réaction très-vive qui se traduit par une élévation notable de température. Par le refroidissement, le liquide se concrète entièrement. Si l'on reprend la masse solide, comprimée entre des doubles de papier buvard, par l'alcool bouillant dans lequel elle se dissout facilement, puis qu'on abandonne le liquide alcoolique à l'évaporation, il se sépare de longues aiguilles très-brillantes, ressemblant beaucoup à l'urée piperidique dont elles ne diffèrent que par $C^2 H^2$. Séché entre des doubles de papier à filtre et fondu, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},450$ de matière m'ont donné 0,407 d'eau et 0,973 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},356$ de matière m'ont donné 60 centimètres cubes d'azote à la température de 19 degrés et sous la pression de $0^m,760$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	58,91	»	C^{14}......	84	59,15
Hydrogène..	10,04	»	H^{14}......	14	9,86
Azote......	»	19,52	Az^2......	28	19,71
Oxygène....	»	»	O^2......	16	11,28
				142	100,00

La formation de ce composé s'explique au moyen de l'équation

$$C^2AzO, C^2H^3O + C^{10}H^{11}Az = C^{14}H^{14}Az^2O^2.$$

L'éther cyanique se comporte, avec la piperidine, de la même manière que le cyanate de méthylène et l'acide cyanique : l'action est seulement un peu moins vive. Comme dans le cas précédent, la matière se concrète par le refroidissement : on la purifie de même en la faisant cristalliser dans l'alcool. Elle affecte la forme de longues aiguilles très-brillantes, qui ressemblent à l'urée piperidique et à la méthylurée piperidique.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,455 d'eau et 1,126 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},428$ du même produit m'ont donné 0,401 d'eau et 0,968 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},312$ du même produit m'ont donné 48 centimètres cubes d'azote à la température de 14 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone...	61,42	61,67	»	C^{16}...	96	61,54
Hydrogène.	10,12	10,31	»	H^{16}...	16	10,26
Azote.....	»	»	18,13	Az^2...	28	17,94
Oxygène...	»	»	»	O^2...	16	10,26
					156	100,00

Sa formation s'explique, comme pour le composé précédent, au moyen de l'équation

$$C^2AzO, C^4H^5O + C^{10}H^{11}Az = C^{16}H^{16}Az^2O^2.$$

Ces deux derniers composés sont donc à l'urée piperidique, ce que la méthylurée et l'éthylurée sont à l'urée ordinaire.

L'*oxalate de piperidine* s'obtient en saturant la piperi-

dine par une dissolution d'acide oxalique. Le sel se sépare, par l'évaporation, de la liqueur sous la forme de fines aiguilles, qu'on obtient parfaitement pures par une nouvelle cristallisation.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},413$ de matière m'ont donné 0,350 d'eau et 0,842 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},358$ du même produit m'ont donné 33 centimètres cubes d'azote à la température de 16 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	55,58	»	C^{12}......	72	55,38
Hydrogène..	9,39	»	H^{12}......	12	9,23
Azote......	»	10,84	Az.......	64	10,77
Oxygène....	»	»	O^{4}......	32	24,62
				130	100,00

Lorsqu'on fait agir sur la piperidine les chlorures de benzoïle, d'acétyle et leurs analogues, une action très-vive se manifeste ; il se dégage beaucoup de chaleur, et l'on obtient, outre le chlorhydrate de piperidine, des composés correspondants à la benzamide, à l'acétamide, etc. Je n'ai examiné que deux de ces composés ; ce sont ceux qui résultent du contact de la piperidine avec les chlorures de benzoïle et de cumyle.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzoïle sur la piperine, il se développe beaucoup de chaleur, et l'on obtient un liquide huileux, pesant, qui, par son lavage avec de l'eau acidulée, peut être facilement débarrassé du chlorhydrate de piperidine. L'huile pesante, abandonnée à elle-même, ne tarde pas à se concréter. Cette masse solide, étant reprise par l'alcool dans lequel elle se dissout facilement, se sépare, par l'évaporation du liquide, sous la forme de beaux prismes incolores, analogues à la benzamide.

Soumis à l'analyse, ce composé, que je désignerai sous le nom de *benzopiperide*, m'a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},468 de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,346 d'eau et 1,302 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},352 du même produit m'ont donné 0,255 d'eau et 0,981 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},405 du même produit m'ont donné 26 centimètres cubes d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de 0^{m},754, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone...	75,87	75,94	»	C^{24}...	144	76,18
Hydrogène.	8,20	8,03	»	H^{15}...	15	7,94
Azote.....	»	»	7,57	Az...	14	7,41
Oxygène...	»	»	»	O^{2}...	16	8,47
					189	100,00

Le chlorure de cumyle se comporte, à l'égard de la piperidine, de la même manière que le chlorure de benzoïle, et donne un produit cristallisé en belles tables.

Une combustion de ce produit avec l'oxyde de cuivre m'a donné :

Carbone...............	78,05
Hydrogène............	9,18

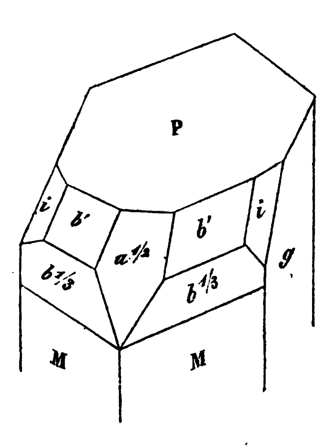
Le calcul donne :

C^{30}..............	180	77,92
H^{21}..............	21	9,09
Az..............	14	6,06
O^{2}..............	16	6,93
	231	100,00

Lorsqu'on ajoute du sulfure de carbone goutte à goutte à la piperidine, il se produit une réaction très-vive qui se traduit par une grande élévation de température. On n'observe aucun dégagement de gaz dans cette réaction ; il ne se forme pas la moindre trace d'acide sulfhydrique.

Il est nécessaire d'opérer le mélange avec précaution, autrement une portion de la matière serait projetée hors du vase où l'action s'accomplit. Si, lorsque celle-ci est terminée (le sulfure de carbone ayant été employé en excès), on reprend la masse solide formée par de l'alcool qui la dissout facilement, surtout à chaud, puis qu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, il se sépare tantôt de fines aiguilles, tantôt des cristaux volumineux. M. de Senarmont, qui, à ma prière, a bien voulu se charger de l'examen de ces cristaux, leur a trouvé la forme d'un prisme oblique symétrique.

Je joins ici le dessin d'un de ces cristaux avec la notation des angles :



M sur M...........	116°.4'
M sur P...........	96.52
M sur b'...........	141.6
M sur $b^{\frac{1}{3}}$...........	166.23
P sur $a^{\frac{1}{2}}$...........	140.30
i sur g'...........	128.35
i sur b'...........	162.50
g' sur b'...........	111.25

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},440$ de matière m'ont donné 0,353 d'eau et 0,865 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},332$ du même prodnit m'ont donné 0,625 de sulfate de baryte, soit 0,085 de soufre.

On déduit de là, pour la composition en centièmes :

	I.	II.			Théorie.
Carbone....	53,61	»	C^{11}....	66	53,65
Hydrogène..	8,90	»	H^{11}....	11	8,94
Azote......	»	»	Az....	14	11,38
Soufre.....	»	25,90	S^2.....	32	26,03
				123	100,00

Ce composé résulte, comme on voit, de l'union pure et simple du sulfure de carbone avec la piperidine. En effet,

$$CS^2 + C^{10}H^{11}Az = C^{11}H^{11}AzS^2.$$

Si, nous basant maintenant sur les belles recherches de M. Hoffmann, nous essayons de rechercher d'où dérive la piperidine, nous nous trouvons conduit à admettre qu'elle pourrait appartenir à la série de l'amilène $C^{10}H^{10}$ par la substitution de la molécule AzH^2 à une molécule d'hydrogène, ou mieux, à envisager la piperidine comme une ammoniaque composée résultant du remplacement d'une des trois molécules d'hydrogène de l'ammoniaque par le résidu $C^{10}H^9$. Dans le but de vérifier cette hypothèse par l'expérience, je fis agir, dans des tubes scellés à la lampe, l'amilène bromé, $C^{10}H^{10}Br^2$, sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque. Les deux liquides se mêlent facilement par l'agitation, sans qu'il se produise rien de particulier à froid. Le mélange étant maintenu pendant plusieurs jours à la température de 100 degrés à l'aide du bain-marie, on voit se former un dépôt de bromhydrate d'ammoniaque, qui augmente graduellement. Lorsque la proportion de ce sel ne parut plus augmenter, je brisai le tube et repris le pro-

duit de la réaction par l'eau ; il se sépara alors un liquide huileux, pesant, très-mobile, très-volatil, qui n'est autre qu'un mélange d'amilène bromé, qui n'a pas éprouvé d'altération, et du produit $C^{10} H^9 Br$, composé qui prend immédiatement naissance lorsqu'on fait réagir sur $C^{10} H^{10} Br^2$ une dissolution alcoolique de potasse. La liqueur qui, après ce contact prolongé, était encore fortement ammoniacale, donna à l'évaporation, après avoir été saturée par l'acide chlorhydrique, un résidu qui fut repris par de l'alcool concentré, auquel il ne céda qu'une quantité très-faible d'une matière cristallisée. Cette dernière ayant été humectée avec un peu d'eau, puis traitée par de la potasse caustique en fragments, il se sépara une substance huileuse, douée d'une odeur ammoniacale ; mais, bien que j'eusse opéré sur 75 grammes d'amilène bromé, je n'obtins pas assez de matière pour pouvoir tenter une analyse.

En remplaçant l'amilène bromé par le composé $C^{10} H^9 Br$, je ne fus pas plus heureux ; ce composé n'agit nullement sur la dissolution alcoolique d'ammoniaque, même après un contact de quinze jours à une température de 100 degrés. L'éthylène, le propylène et le butylène bromé se conduisent exactement de la même manière que l'amilène bromé à l'égard de la dissolution alcoolique d'ammoniaque. Les composés $C^4 H^3 Br$, $C^6 H^5 Br$, $C^8 H^7 Br$ à l'état naissant, et, par conséquent, dans les circonstances les plus favorables à l'accomplissement des réactions chimiques, ne se comportent donc pas à la manière de l'éther bromhydrique et de ses analogues.

Afin de m'éclairer sur la nature de la piperidine, je fis successivement agir sur cette substance, dans des tubes fermés, les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle.

Lorsqu'on verse de l'iodure de méthyle sur la piperidine, il se produit une réaction des plus violentes ; si l'on n'avait pas la précaution d'ajouter l'iodure goutte à goutte, et de refroidir le tube dans lequel se fait la réaction, une portion

notable de la matière se trouverait projetée au dehors. Si l'on a employé volumes égaux des deux liquides, on obtient une masse cristallisée d'un beau blanc, soluble dans l'eau, et qui, traitée par la potasse, laisse séparer un liquide huileux, soluble dans l'eau, possédant une odeur ammoniacale analogue à celle de la piperidine, mais plus aromatique. Mis en digestion sur de la potasse caustique en fragments, puis soumis à la rectification, le nouveau produit se présente sous la forme d'un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur ammoniacale et aromatique, soluble dans l'eau, bouillant à la température de 118 degrés, et formant avec les acides des combinaisons qui cristallisent parfaitement bien.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},421$ de matière m'ont donné 0,502 d'eau et 1,122 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},371$ de matière m'ont donné 46 centimètres cubes d'azote à la température de 17 degrés et sous la pression de $0^{m},757$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II
Carbone....	72,83	»
Hydrogène..	13,24	»
Azote......	»	14,35

En admettant que ce produit dérive de la piperidine par la substitution de 1 équivalent de méthyle à 1 équivalent d'hydrogène, ce qui résulte de l'équation

$$C^{10}H^{11}Az + C^{2}H^{3}I = IH, C^{10}H^{10}Az, (C^{2}H^{3})$$

le calcul donnerait :

C^{12}..............	72	72,72
H^{13}..............	13	13,13
Az..............	14	14,15
	99	100,00

La substance, ainsi formée, est donc la *méthylpiperidine*. Pour fixer son équivalent, j'ai pris la densité de sa vapeur, et fait l'analyse de quelques-uns de ses sels.

Voici les résultats que m'a fournis la détermination de la densité de vapeur de cette substance :

Température de l'air........	18°
Température de la vapeur....	200°
Excès de poids du ballon......	$0^{gr},375$
Capacité du ballon....	256^{cc}
Baromètre..................	$0^{m},760$
Air restant..................	0

D'où l'on déduit pour le poids du litre le nombre...... 4,605
Et par suite, pour la densité cherchée.............. 3,544

En supposant que la formule précédente représente 4 volumes de vapeur, le calcul donnerait 3,513.

La méthylpiperidine forme, avec l'acide chlorhydrique, un sel qui cristallise en belles aiguilles incolores. Son analyse m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},435$ de matière m'ont donné 0,409 d'eau et 0,844 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},532$ du même produit m'ont donné 0,539 de chlorure d'argent, ce qui représente 0,140 de chlore.

Traduits en centièmes, ces résultats donnent :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	52,91	»	C^{12}.....	72,0	53,13
Hydrogène.	10,43	»	H^{14}.....	14,0	10,33
Chlore.....	»	26,31	Cl.....	35,5	26,21
Azote.....	»	»	Az.....	14,0	10,33
				135,5	100,00

La dissolution du sel précédent forme, avec le bichlorure de platine, une combinaison soluble dans l'eau et plus dans l'alcool, qui, par l'évaporation spontanée de la dissolution alcoolique, se sépare tantôt sous forme d'aiguilles, tantôt sous forme de tables d'un bel orangé.

L'analyse du *chloroplatinate de méthylpiperidine* m'a donné :

I. $0^{gr},600$ de matière m'ont donné $0^{gr},250$ d'eau et $0^{gr},523$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné $0^{gr},162$ de platine métallique.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes :

	I.	II.		Thérioe.	
Carbone...	23,77	»	C^{12}....	72,0	23,64
Hydrogène.	4,63	»	H^{14}...	14,0	4,59
Chlore....	»	»	Cl^3....	106,5	34,97
Azote.....	»	»	Az. ...	14,0	4,59
Platine....	»	32,40	Pt....	98,0	32,21
				304,4	100,00

La méthylpiperidine s'échauffe, mais faiblement, dans son contact avec l'éther méthyliodhydrique; le mélange, placé dans un tube scellé à la lampe et chauffé au bain-marie, finit par se concréter entièrement. Après un contact de plusieurs jours, je brisai le tube; je chauffai, pour volatiliser l'excès d'éther méthyliodhydrique, et je dissolvis les cristaux dans l'alcool. Il se sépara, par l'évaporation spontanée, de maguifiques cristaux, qui deviennent très-éclatants par la dessiccation sur du papier buvard. Soumis à la distillation dans une cornue, ces cristaux se volatilisent en partie, et se décomposent partiellement en méthylpiperidine et éther méthyliodhydrique : il en est de même quand on distille ces cristaux sur de l'hydrate de potasse en fragments.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,304 d'eau et 0,640 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},470$ du même produit m'ont donné 24 centimètres cubes d'azote à la température de 17 degrés et sous la pression de $0^{m},7585$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent les nombres suivants :

	I.	II.
Carbone	34,90	»
Hydrogène.....	6,75	»
Azote..........	»	5,92

et s'accordent avec la formule

$$C^{14}H^{16}Az,I = C^{12}H^{13}Az + C^2H^3I.$$

En effet, on a :

C^{14}............	84	35,00
H^{16}............	16	6,67
Az............	14	5,83
I.............	126	52,50
	240	100,00

Mise en contact avec l'éther iodhydrique, la piperidine s'échauffe fortement, mais moins qu'avec l'éther méthyl-iodhydrique. Il faut néanmoins opérer avec précaution, et refroidir le mélange pour éviter les projections. Le mélange, chauffé dans des tubes fermés au bain-marie, se prend en une masse de beaux cristaux blancs, qui, décomposés par la potasse, laissent séparer une huile dont l'odeur, analogue à celle de la piperidine, est moins ammoniacale et plus aromatique. Ce liquide, qui est incolore et très-mobile, bout à la température de 128 degrés. Sa densité est plus faible que celle de l'eau. Il se dissout dans ce liquide, mais en moins forte proportion que la piperidine : de la potasse en fragments, ajoutée à la dissolution, en sépare complétement la base. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},400$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,475 d'eau et 1,087 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},350$ du même produit m'ont donné 37 centimètres cubes d'azote à la température de 14 degrés et sous la pression de $0^{m},764$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},470$ d'un second échantillon m'ont donné 0,560 d'eau et 1,280 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},345$ du même produit m'ont donné 37 centimètres cubes d'azote à la température de 17 degrés et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone......	74,11	»	74,26
Hydrogène...	13,17	»	13,21
Azote........	»	12,59	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{14}H^{15}Az = C^{10}H^{10}Az\,(C^{4}H^{5}).$$

En effet, on a :

C^{14}............	84	74,33
H^{15}............	15	13,27
Az..........	14	12,40
	113	100,00

La détermination de la densité de vapeur de ce produit démontre que la formule précédente en représente 4 volumes. En effet, l'expérience m'a donné les résultats suivants :

Température de l'air...........	13°
Température de la vapeur.......	211°
Excès de poids du ballon.......	$0^{gr},495$
Capacité du ballon............	289^{cc}
Baromètre..................	$0^{m},765$
Air restant................	0

D'où l'on déduit pour le poids du litre le nombre..... 5,178
Et par suite, pour la densité cherchée.............. 3,986

En supposant que la formule précédente représente 4 volumes de vapeur, le calcul donnerait 3,959.

Le chlorhydrate d'éthylpiperidine se présente sous la

forme de belles aiguilles douées de beaucoup d'éclat. L'analyse de ce produit m'a conduit à la formule

$$\text{Cl H}, \text{C}^{14} \text{H}^{15} \text{Az}.$$

Lorsqu'on mêle une dissolution concentrée de ce sel avec une dissolution concentrée de bichlorure de platine, il se forme un abondant précipité qui se dissout dans une plus grande quantité d'eau, surtout à chaud. Si l'on emploie, pour le redissoudre, un mélange à parties égales d'eau et d'alcool, et qu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, il se sépare des prismes volumineux de couleur orangée qui sont d'une grande beauté.

L'analyse du chloroplatinate d'éthylpiperidine m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},380$ de matière m'ont donné 0,117 d'eau et 0,365 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},492$ du même produit m'ont donné 18 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},757$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},460$ du même produit m'ont donné par la calcination 0,143 de platine.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone..	26,23	»	»	C^{14}....	84,0	26,37
Hydrogène	5,16	»	»	H^{16}....	16,0	5,02
Chlore....	»	»	»	Cl^{3}....	106,5	33,44
Azote....	»	4,28	»	Az....	14,0	4,39
Platine...	»	»	30,86	Pt.....	98,0	30,78
					318,5	100,00

L'éthylpiperidine s'échauffe à peine lorsqu'on la met en contact avec l'éther iodhydrique. En la chauffant pendant plusieurs jours au bain-marie, dans des tubes scellés à la lampe, avec un excès de cet éther, on obtient une masse visqueuse qui surnage l'excès d'éther. L'eau la dissout facilement et en toutes proportions ; la dissolution, placée dans le vide, ne cristallise pas. En la traitant par un excès d'oxyde

d'argent récemment précipité et lavé, on obtient un dépôt d'iodure d'argent et un liquide qui donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux très-déliquescents, doués d'une saveur amère et d'une forte réaction alcaline. Chauffés fortement, ils se décomposent en donnant un gaz inflammable et de l'éthylpiperidine : ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique en produisant de la chaleur. La liqueur étant concentrée par la chaleur, ou mieux par l'évaporation dans le vide, abandonne un sel très-déliquescent qui cristallise en écailles. La dissolution de ce chlorhydrate forme un précipité abondant dans une dissolution concentrée de bichlorure de platine. Si l'on emploie des liqueurs plus étendues et bouillantes, il se dépose par le refroidissement de petits cristaux orangés, qui ressemblent beaucoup au chlorure double de platine et de potassium.

L'analyse de ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,262 d'eau et 0,569 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},421$ du même produit m'ont donné 0,119 de platine métallique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone	31,01	»
Hydrogène	5,82	»
Chlore	»	»
Azote	»	»
Platine	»	28,26

et s'accordent avec la formule

$$C^{18} H^{20} Cl^3 Az Pt = Pt Cl^2, C^{18} H^{20} Az Cl.$$

En effet, on a :

C^{18}	108,0	31,17
H^{20}	20,0	5,76
Cl^3	106,5	30,73
Az	14,0	4,06
Pt	98,0	28,28
	246,5	100,00

C'est le correspondant du chloroplatinate de tétramylammonium ; la matière visqueuse obtenue au moyen de l'oxyde d'argent en est l'oxyde.

L'iodure d'amyle s'échauffe à peine dans son contact avec la piperidine ; le mélange étant chauffé au bain-marie dans des tubes fermés, ne tarde pas à se concréter. L'expérience étant prolongée pendant quelques jours, si l'on reprend les cristaux par un peu d'eau, puis qu'on distille sur des fragments de potasse caustique, il passe un liquide limpide, doué tout à la fois d'une odeur ammoniacale et amylique. Séché sur de la potasse caustique fondue, puis distillé, c'est un liquide incolore, bouillant à 186 degrés, moins soluble dans l'eau que la méthyl et l'éthylpiperidine. Cette base forme, avec la plupart des acides, des sels cristallisables.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},400$ de matière m'ont donné 0,491 d'eau et 1,137 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},437$ de matière m'ont donné 34 centimètres cubes d'azote à la température de 14 degrés et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

D'où l'on tire, pour la composition en centièmes :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	77,54	»	C^{20}......	120	77,41
Hydrogène..	13,63	»	H^{21}......	21	13,55
Azote......	»	9,17	Az......	14	9,04
				155	100,00

La détermination de la densité de vapeur de cette substance m'a donné des résultats qui s'accordent parfaitement avec la formule précédente. En effet :

Température de l'air...........	9°
Température de la vapeur.......	235°
Excès de poids du ballon.......	$0^{gr},495$
Capacité du ballon.............	188°
Baromètre......................	$0^{m},765$
Air restant....................	1

D'où l'on déduit pour le poids du litre le nombre. 7,116
Et par suite, pour la densité cherchée. 5,477

Le calcul donne, en admettant que la formule précédente représente 4 volumes de vapeur, 5,452.

L'*iodhydrate d'amylpiperidine* forme de larges lames blanches éclatantes. L'analyse de ce composé m'a donné :

I. $0^{gr},493$ de matière m'ont donné 0,344 d'eau et 0,764 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},461$ de matière m'ont donné 20 centimètres cubes d'azote à la température de 14 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone. . . .	42,26	»	C^{20}.	120	42,55
Hydrogène. .	7,74	»	H^{22}.	22	7,80
Azote.	»	5,12	Az.	14	4,96
Iode.	»	»	I.	126	44,69
				282	100,00

Lorsqu'on verse une dissolution de bichlorure de platine dans une dissolution chaude de chlorhydrate d'amylpiperidine, il se sépare des gouttes huileuses de couleur orangée foncée. Celles-ci se concrètent, au bout de quelques heures, en présentant un aspect cristallin. Si on les dissout à une douce température dans de l'alcool étendu, et qu'on abandonne la liqueur à une évaporation lente, il se sépare des prismes souvent assez volumineux, très-durs et d'un bel orangé, lors même qu'on n'opère que sur une petite quantité de produits.

Soumis à l'analyse, le *chloroplatinate d'amylpiperidine* m'a donné :

I. $0^{gr},543$ de matière m'ont donné 0,305 d'eau et 0,660 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},292$ de matière m'ont donné 0,080 de platine.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	33,13	»	C^{20}.....	120,0	33,28
Hydrogène..	6,23	»	H^{22}.....	22,0	6,10
Chlore.....	»	»	Cl^3.....	106,5	29,54
Azote......	»	»	Az......	14,0	3,87
Platine.....	»	27,39	Pt......	98,0	27,21
				360,5	100,00

Il résulte des faits précédents, en nous appuyant sur les belles observations de M. Hoffmann, que la piperidine est une base imidée, c'est-à-dire résultant de la substitution de deux groupements binaires particuliers à 2 équivalents d'hydrogène dans l'ammoniaque. On peut donc écrire la formule de la piperidine de la manière suivante :

$$C^{10}H^{11}Az = Az\left\{\begin{array}{l}H\\ C^{x}H^{y}\\ C^{10-x}H^{10-y}\end{array}\right.$$

Les expériences que j'ai tentées ne m'ont pas permis, jusqu'à présent, de déterminer les valeurs de x et de y. Peut-être la constitution de cette base est-elle exprimée par la formule

$$Az\left\{\begin{array}{l}H\\ C^{4}H^{5}\\ C^{6}H^{5}\end{array}\right.$$

l'hydrogène étant remplacé partie par de l'éthyle, partie par de l'allyle; mais ce n'est là qu'une pure hypothèse, et je ne saurais, quant à présent, l'appuyer sur aucune expérience. Par l'ensemble de ses propriétés et par son énergie basique, la piperidine vient se placer comme intermédiaire entre l'aniline et les bases alcooliques de M. Wurtz, dont elle se rapproche plus que de la première. Elle diffère en outre complétement, par sa composition et ses propriétés, de la picoline, avec laquelle MM. Rochleder et Wertheim l'a-

vaient confondue, en se basant uniquement sur ses caractères extérieurs. L'analogie de toutes ces bases volatiles, aujourd'hui si nombreuses, avec l'ammoniaque, est manifeste, et si celles-ci offrent une composition plus complexe que cette dernière, il n'en est pas moins évident qu'elles doivent avoir une constitution toute semblable. Maintenant, dans les bases éthylées, diéthylées, triéthylées, méthylées, diméthylées, triméthylées, amylées, diamylées, etc., les équivalents C^2H^3, C^4H^5, $C^{10}H^{11}$, substitués à l'hydrogène, conservent-ils dans le composé une position particulière, semblable à celle que l'hydrogène occupe dans l'ammoniaque, ou se fondent-ils de manière à ne former qu'un tout unique; en un mot, doit-on écrire la *triéthyliaque*,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Az \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{15}Az,$$

$C^{12}H^{15}Az$ formant un tout analogue à l'ammoniaque par l'ensemble de ses caractères? c'est ce qu'il serait plus difficile de décider. Néanmoins, les recherches de M. Hoffmann paraissent être en faveur de la première hypothèse; en effet, tandis que l'acide cyanique, et ses correspondants, les éthers cyanométhylique et cyanéthylique, exercent une action très-vive sur l'ammoniaque, l'éthyliaque et la diéthyliaque, ces composés n'agissent pas sur la triéthyliaque; de même, le chlorure de cyanogène gazeux ne se comporte pas, à l'égard de ce dernier composé, comme avec les trois premiers. Ces faits, tout en faveur de l'hypothèse de M. Hoffmann, sont, en outre, parfaitement d'accord avec le mode de génération de ces produits.

Lorsqu'on fait réagir le cyanogène sur l'aniline et ses analogues, il y a simplement combinaison des deux corps et formation d'un nouveau groupement basique; lorsque, au contraire, on fait réagir le chlorure de cyanogène Cy Cl sur l'aniline et ses analogues, il y a élimination d'hydro-

gène à l'état d'acide chlorhydrique, et substitution véritable de cyanogène à l'hydrogène éliminé, de sorte qu'on obtient par ce moyen de véritables bases cyanées, analogues à la chloraniline, à la bromaniline et à la nitraniline.

Je proposerai donc de considérer la *cyanamide* comme un produit analogue à l'éthyliaque, dans lequel C^2Az occupe la place de C^4H^5, et, par suite, de l'écrire ainsi :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ C^2Az \end{array} \right.$$

Seulement, le corps C^2Az fonctionnant à la manière des corps non métalliques, chlore, iode, on comprend que les propriétés basiques de l'ammoniaque ont dû notablement diminuer, ainsi qu'on l'observe dans la chloraniline et la nitraniline, tandis que C^2H^3, C^4H^5 fonctionnant à la manière de l'hydrogène lui-même, les produits dérivés doivent avoir des propriétés basiques énergiques; c'est ce que l'expérience confirme. La cyananilide doit avoir une composition semblable à celle de la cyanamide, et doit s'écrire

$$Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ C^{12}H^5 \\ C^2Az \end{array} \right.$$

Et, par suite, je proposerai de représenter la *mélaniline* de M. Hoffmann comme de la cyananilide, dans laquelle la dernière molécule d'hydrogène serait remplacée par le groupement $C^{12}H^8Az = C^{12}H^7Az$; H correspondant à l'ammonium, on aurait alors

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^2Az \\ C^{12}H^6Az \end{array} \right\} = C^{26}H^{13}Az^3.$$

Mélaniline.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur le Bichlorure d'étain et quelques-unes de ses combinaisons; par M. Casselmann (1).

Lorsqu'on ajoute, goutte à goutte, du bichlorure d'étain dans l'eau, on remarque que, avant de se dissoudre, ce corps se transforme en une masse cristalline, combinaison du chlorure anhydre avec de l'eau. Cet hydrate se forme, au bout d'un certain temps, dans les flacons dans lesquels on conserve la liqueur fumante de Libavius, et s'attache, sous la forme d'une croûte blanche, au-dessous du bouchon. Lorsqu'on laisse le chlorure s'hydrater lentement au fond d'un petit tube à réactif, il s'attache souvent aux parois du flacon des cristaux rhomboédriques isolés et brillants. M. Casselmann a analysé cet hydrate, et y a trouvé 18,53 pour 100 d'eau, ce qui s'accorde avec la formule

$$SnCl^2, 3HO.$$

Le bichlorure d'étain se combine, suivant M. Casselmann, au perchlorure de phosphore. Voici dans quelles circonstances se forme cette combinaison : Lorsqu'on fait réagir du protochlorure de phosphore sur la combinaison de bichlorure d'étain et de bichlorure de soufre, découverte par M. H. Rose, il se forme du sous-chlorure de soufre, du perchlorure de phosphore et la combinaison double dont il s'agit :

$$2(SnCl^2 + 2SCl^2) + 3PCl^3 = (2SnCl^2 + PCl^5) + 2PCl^3 + 2S^2Cl^2.$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. VII, p. 227.

Cette réaction s'accomplit lorsqu'on chauffe doucement, dans un courant de gaz chlorhydrique, la combinaison jaune $SnCl^2$, $2SCl^2$, arrosée de protochlorure de phosphore. Il passe dans le récipient une masse pâteuse, jaunâtre, mélange de sous-chlorure de soufre, de perchlorure de phosphore et de la combinaison ($2SnCl^2$, PCl^5), tandis qu'il reste dans la cornue un mélange des deux dernières substances. On peut les séparer par la distillation. Le perchlorure passe vers 139 degrés, le perchlorure de phosphore vers 160 degrés, tandis que la combinaison de chlorure d'étain et de perchlorure de phosphore ne se sublime qu'entre 200 et 220 degrés.

Cette combinaison est solide, d'une odeur particulière, fort pénétrante, et se sublime vers 200 degrés sous la forme de cristaux incolores et fort brillants, mais qui se transforment rapidement en une poudre amorphe, même dans des vases hermétiquement fermés. Exposée à l'air, elle répand des vapeurs blanches, et attire l'humidité en se transformant en cristaux incolores et transparents, qui constituent probablement un hydrate.

L'eau dissout et décompose le chlorure double avec dégagement de chaleur. La solution renferme du bichlorure d'étain, de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique. Lorsqu'on y ajoute une plus grande quantité d'eau, il se précipite, à une douce chaleur, du phosphate stannique sous la forme d'une masse gélatineuse.

D'après les analyses de l'auteur, cette combinaison renferme :

	Expériences.					Théorie.
	I.	II.	III.	IV.		
Étain....	25,61	24,79	26,56	24,96	Sn^2..	25,12
Chlore...	67,80	69,15	67,36	»	Cl^9..	68,17
Phosphore.	6,51	5,78	»	7,15	P...	6,71
						100,00

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$(2\,SnCl^2,\ PCl^5).$$

M. Casselmann s'est assuré que cette combinaison se forme aussi par la réaction du perchlorure de phosphore sur le corps $SnCl^2$, $2SCl^2$, ainsi que par l'action directe du perchlorure de phosphore sur le bichlorure d'étain.

Quant à la combinaison de bichlorure d'étain et de perchlorure de soufre ($SnCl^2$, $2SCl^2$), elle se forme, comme M. H. Rose l'a démontré (1), lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur de l'or mussif. On obtient un liquide jaunâtre qui distille dans l'excès de chlore, et qui se prend, par le refroidissement, en une masse de cristaux brillants d'un jaune d'or. A la chaleur de l'été, ces cristaux fondent en un liquide jaune, qui se solidifie de nouveau par le refroidissement. Lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent rapidement à une température de 40 et quelques degrés, avec un vif dégagement de chlore. Il passe un mélange de perchlorure de soufre et de bichlorure d'étain, et il reste dans le vase un mélange de sous-chlorure de soufre et de bichlorure d'étain qui ne se volatilise qu'entre 110 et 120 degrés.

L'eau les décompose, comme M. H. Rose l'a montré, en bichlorure d'étain, acide chlorhydrique, acide sulfurique et acide hyposulfureux. Lorsqu'on évite soigneusement une élévation de température, en enterrant dans la neige le vase ouvert qui renferme les cristaux, de manière que l'humidité de l'air agisse très-lentement, il ne se forme dans cette décomposition que du bichlorure d'étain, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux.

L'auteur termine son Mémoire en faisant connaître quelques observations qu'il a faites sur l'oxychlorure d'étain.

Lorsqu'on sursature une dissolution de protochlorure d'étain avec du chlore, et qu'on fait bouillir la solution pour

---

(1) *Annales de Poggendorff,* tome XLII, page 517.

chasser l'excès de chlore, on obtient une solution qui, évaporée à siccité, laisse dégager de l'acide chlorhydrique en abondance. Le résidu se redissout complétement. En répétant cette évaporation, on remarque un nouveau dégagement d'acide chlorhydrique, et l'on peut recommencer plusieurs fois avant qu'on observe, après la dissolution, un résidu insoluble d'hydrate d'oxyde stannique. Ces faits paraissent indiquer qu'il existe un oxychlorure d'étain soluble dans l'eau; mais, comme son existence n'a pas été démontrée par des analyses, nous ne suivrons pas l'auteur dans le détail des observations qu'il communique sur ce sujet.

Sur la réaction des bases ammoniacales $Az\,H^2\,(C^n\,H^{n+1})$ sur l'essence de Moutarde; par M. Hinterberger (1).

Lorsqu'on fait absorber la vapeur d'éthylamine par l'essence de moutarde, on obtient une liqueur sirupeuse renfermant de la *thiosinéthylamine*. Cette base est incristallisable, mais elle forme avec le chlorure de platine un sel double renfermant $C^{12}H^{12}Az^2S^2$, H Cl, Pt Cl^2.

En traitant cette base avec de l'oxyde de plomb, il se forme de la *sinéthylamine*. Le produit de la réaction, épuisé par l'eau bouillante et dissous dans l'alcool et évaporé, donne une masse visqueuse qui se prend en cristaux au bout de quelques mois. On purifie ces cristaux en les exprimant entre du papier et en les dissolvant dans l'éther.

La sinéthylamine cristallise en aiguilles dendritiques; elle est fort amère. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther, mais elle est insoluble dans l'eau. Ses solutions possèdent une réaction alcaline. Elle fond à 100 degrés en un liquide incolore. Elle se dissout en partie dans l'acide chlorhydrique. Cette solution étendue donne, avec le chlorure de platine, un précipité renfermant $C^{12}H^{10}Az^2$, H Cl, Pt Cl^2.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouv. série, t. VIII, p. 346.

La solution alcoolique de sinéthylamine donne, avec une solution aqueuse de sublimé, un précipité blanc renfermant :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	13,63	C^{12}..........	13,95
Hydrogène....	1,82	H^{10}..........	1,93
Azote........	»	Az^2..........	5,44
Chlore.......	»	Cl^3..........	20,57
Mercure......	58,63	Hg^3..........	58,11
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{12}H^{10}Az^2, 3\,Hg\,Cl.$$

Sur la Sinapine; par MM. Babo et Hirschbrunn (1).

Le procédé que les auteurs conseillent d'employer pour extraire la sinapine de la farine de moutarde, est le suivant : On comprime fortement une douzaine de kilogrammes de cette farine pour en extraire l'huile, et l'on épuise le résidu successivement avec de l'alcool froid et de l'alcool chaud à 85 degrés centésimaux. Les liqueurs alcooliques sont réunies et distillées aux trois quarts environ, jusqu'à ce qu'une portion du résidu se partage, par le refroidissement, en deux couches égales, dont la supérieure est une couche d'huile et dont l'inférieure constitue une solution alcoolique de sulfocyanure de sinapine (2). Quelquefois cette couche inférieure se prend en un magma de cristaux de sulfocyanure de sinapine ; dans certains cas, on peut déterminer la cristallisation en ajoutant de petites quantités d'eau, mais le plus souvent on obtient une liqueur sirupeuse qui ne dépose la sinapine qu'après une évaporation ménagée.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* nouv. série, tome VIII, page 1.

(2) Les auteurs nomment sulfocyanure de sinapine la combinaison ordinairement désignée sous le nom de *sinapine*. Ils énoncent à la fin de leur Mémoire les vues théoriques qui les ont conduits à adopter ce nom.

Les auteurs font remarquer qu'il est assez difficile de saisir le point où il convient d'arrêter la distillation. Lorsqu'on n'a pas poussé la concentration assez loin, l'huile qui se sépare renferme encore de l'alcool et de la sinapine. Ce qu'il y a de mieux à faire dans ce cas, c'est d'ajouter à cette huile, légèrement chauffée, une solution alcoolique de sulfocyanure de potassium.

Le sulfocyanure de sinapine cristallise au bout de quelques jours.

Après avoir séparé, par la filtration à travers une toile et par l'expression, le sulfocyanure de sinapine de la liqueur un peu visqueuse au sein de laquelle il s'est déposé, on le dissout à chaud dans l'alcool à 90 pour 100. Par le refroidissement, on obtient des cristaux que l'on dissout dans l'eau bouillante; cette nouvelle dissolution décolorée par le charbon animal laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles jaunâtres, soyeuses et groupées en aigrettes. Ces cristaux, semblables à ceux que forme le sulfate de quinine, se dissolvent facilement à chaud et difficilement à froid dans l'alcool et dans l'eau. Ces solutions offrent ordinairement une teinte jaunâtre, mais se décolorent complétement par l'addition d'une goutte d'acide.

La sinapine pure et sèche peut être chauffée sans altération jusqu'à 130 degrés. A cette température, elle fond en un liquide jaune qui se prend, par le refroidissement, en une masse vitreuse. A une température plus élevée, elle se décompose en émettant des vapeurs d'une odeur fort désagréable, et renfermant un alcaloïde qui est peut-être de la méthylamine.

Desséchée à 110 degrés, elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Expériences.				Théorie.
	I.	II.	III.		
Carbone.....	56,01	55,16	55,09	C^{34}.....	55,29
Hydrogène...	6,77	6,88	6,75	H^{25}.....	6,77
Azote.......	6,91	7,93	7,80	Az^{2}....	7,58
Soufre......	8,81	9,13	»	S^{2}......	8,67
Oxygène.....	»	»	»	O^{10}.....	21,69
					100,00

Ces chiffres, qui s'écartent notablement de ceux qui ont été trouvés par MM. Henry et Garot, s'accordent avec la formule

$$C^{34} H^{25} Az^{2} S^{2} O^{10}.$$

L'acide sulfurique concentré dissout à chaud le sulfocyanure de sinapine, en noircissant, et en dégageant de l'acide sulfocyanhydrique. Lorsqu'on évapore une solution de sulfocyanure de sinapine dans l'acide sulfurique faible ou dans l'acide chlorhydrique, il se dégage également de l'acide sulfocyanhydrique, et l'on obtient une liqueur dans laquelle il se forme des cristaux. L'acide nitrique le colore instantanément en rouge foncé.

Les alcalis le dissolvent en formant une liqueur d'un jaune intense. Cette réaction est extrêmement sensible, et se produit avec la plupart des substances alcalines. Lorsqu'on ajoute un acide à la solution alcaline, pour peu qu'elle soit concentrée, le sulfocyanure de sinapine se précipite de nouveau. Par l'ébullition, au contraire, cette solution se décompose, et l'addition d'un acide occasionne la formation d'un précipité cristallin qui constitue un nouveau corps. Lorsqu'on fait bouillir la solution de sulfocyanure de sinapine dans l'eau de baryte, la liqueur se décolore, et il se précipite un composé de baryte jaunâtre dont l'acide chlorhydrique sépare le composé cristallin dont il vient d'être question.

Il se forme, dans ces circonstances, par l'action des alcalis sur la sinapine, un acide faible que les auteurs désignent

sous le nom d'*acide sinapique*, et qu'ils préparent de la manière suivante :

La sinapine pure est dissoute dans la potasse, et la solution, soumise à l'ébullition, est sursaturée par l'acide chlorhydrique. Le précipité qui se forme est purifié par plusieurs dissolutions dans l'alcool à 60 pour 100. On peut obtenir l'acide sinapique cristallisé en petits prismes peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froids, plus solubles dans ces véhicules chauds, insolubles dans l'éther. Cet acide se combine aux bases et forme avec les alcalis des combinaisons cristallisables, mais très-altérables, à l'exception du sel de baryte. Il renferme :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.....	58,67	58,92	C^{22}.....	58,93
Hydrogène...	4,87	5,67	H^{12}.....	5,35
Oxygène.....	»	»	O^{10}.....	35,72
				100,00

La composition de l'acide sinapique est donc exprimée par la formule

$$C^{22}H^{12}O^{10},$$

et son sel de baryte renferme $C^{22}H^{10}O^{8}, 2BaO$.

La solution de ce corps dans la potasse ou la soude s'altère très-rapidement à l'air, surtout lorsqu'elle est neutre ; elle se colore en rouge, en vert et en brun. Le sinapate de potasse précipite le chlorure de calcium, le chlorure de barium et l'alun en blanc ; il précipite et réduit les solutions de mercure, d'argent et d'or.

Chauffé à 150 ou 200 degrés, cet acide fond, et à une température plus élevée, il se décompose en fournissant une huile qui n'a pas été analysée.

Avec l'acide nitrique, il se comporte comme la sinapine elle-même.

Les auteurs font remarquer que cet acide présente une

grande analogie de composition et de propriétés avec l'acide érythrique de MM. Schunck et Stenhouse.

Sincaline. — L'acide sinapique n'est pas le seul produit de la réaction des alcalis sur la sinapine. Il se forme, indépendamment de cet acide, un alcaloïde que les auteurs désignent sous le nom de *sincaline*. Voici comment ils sont parvenus à l'isoler :

Une quantité considérable de sinapine a été chauffée avec de l'eau de baryte, jusqu'à ce que tout l'acide sinapique se fût déposé à l'état de sel de baryte. La solution, filtrée et rendue acide par l'acide sulfurique, a été mélangée avec une dissolution de sulfate de fer et de sulfate de cuivre. Le sulfocyanure de cuivre précipité ayant été séparé par le filtre, on a ajouté à la liqueur un excès d'eau de baryte pour précipiter l'oxyde de fer et l'oxyde de cuivre, et l'on a séparé l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique. Par l'évaporation au bain-marie de la solution filtrée, on a obtenu une masse cristalline déliquescente formée par le carbonate de sincaline.

Pour en isoler l'alcaloïde, on transforme le carbonate en chlorhydrate, et l'on décompose ce dernier sel par l'oxyde d'argent. Par l'évaporation de la liqueur filtrée, on obtient une masse cristalline incolore ou légèrement colorée en brun, attirant très-rapidement l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Cet alcaloïde se comporte, dans un grand nombre de réactions, comme la potasse caustique. Il précipite tous les oxydes métalliques; l'alumine et l'oxyde de chrome se dissolvent dans un excès d'alcaloïde. Il dissout le soufre avec formation de sulfure et d'hyposulfite. Il n'est pas volatil, mais se décompose par la distillation sèche, en dégageant des vapeurs inflammables, et possédant l'odeur de la méthylamine.

La sincaline forme des combinaisons cristallisables, mais déliquescentes, avec les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique et carbonique. Les auteurs ont analysé les sels

doubles que forme le chlorhydrate de sincaline avec le chlorure de platine et le chlorure d'or. Ces combinaisons sont cristallisables, et renferment :

Chlorhydrate double de sincaline et de platine.

	Expériences. I.	Expériences. II.		Théorie.
Carbone....	19,73	19,58	C^{10}.....	19,34
Hydrogène..	5,16	5,10	H^{15}......	4,83
Azote......	»	»	Az......	4,73
Oxygène....	»	»	O^2......	4,96
Chlore.....	»	»	Cl^3......	34,33
Platine.....	31,36	»	Pt.......	31,81
				100,00

Chlorhydrate double de sincaline et d'or.

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	13,63	C^{10}.......	13,50
Hydrogène....	3,38	H^{15}......	3,38
Azote........	»	Az........	3,15
Oxygène......	»	O^3........	3,61
Chlore.......	»	Cl^4.......	32,02
Or..........	44,54	Au.......	44,34
			100,00

D'après ces analyses, la sincaline renferme

$$C^{10}H^{15}AzO^{3} = C^{10}H^{14}AzO^{2}, HO.$$

C'est donc un alcaloïde oxygéné, et, d'après l'ensemble de ses propriétés, on est autorisé à la ranger dans la quatrième classe des alcaloïdes de M. Hoffmann.

La composition de l'acide sinapique et celle de la sincaline permettent d'expliquer d'une manière satisfaisante le dédoublement du sulfocyanure de sinapine par la baryte. Ce dédoublement a lieu d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{34}H^{25}N^{2}S^{2}O^{10}}_{\text{Sulfocyanure de sinapine.}} + 3\,BaO = \underbrace{C^{2}AzS^{2}Ba}_{\text{Sulfocyanure de barium.}}$$

$$+ \underbrace{C^{10}H^{15}AzO^{3}}_{\text{Sincaline.}} + \underbrace{C^{22}H^{10}O^{8},\ 2\,BaO.}_{\text{Sinapate de baryte.}}$$

Le sulfocyanure de sinapine, dont nous venons d'indiquer les produits de décomposition, rougit immédiatement les sels de sesquioxyde de fer. Il paraîtrait qu'il existe une modification de cette substance qui ne possède pas cette propriété.

En terminant leur Mémoire, MM. Babo et Hirschbrunn font connaître quelques réactions du sulfocyanure de sinapine, qui jettent, d'après eux, quelque lumière sur la constitution de cet alcaloïde.

Lorsqu'on ajoute à une solution chaude et concentrée de sulfocyanure de sinapine dans l'alcool à 90 pour 100, une petite quantité d'acide sulfurique concentré, il se dépose, par le refroidissement, des lamelles rectangulaires qui remplissent toute la liqueur. Ces cristaux sont un sulfate acide d'un alcaloïde nouveau, que les auteurs désignent sous le nom de *sinapine,* et qu'ils regardent comme la base du sulfocyanure de sinapine. On peut séparer cette combinaison par la filtration et un lavage à l'alcool absolu, de l'eau mère au milieu de laquelle ils se sont formés, et qui renferme de l'acide sulfocyanhydrique. Séchés à 100 degrés, ils renferment

$$C^{32}H^{28}AzO^{12},\ 2SO^{3},$$

comme le démontrent les analyses suivantes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone........	46,99	C^{32}.....	47,06
Hydrogène......	6,37	H^{28}.....	6,37
Azote..........	»	Az.....	3,43
Oxygène........	»	O^{12}.....	23,53
Acide sulfurique.	19,82	$2SO^{3}$...	19,61
			100,00

L'équation suivante rend compte de la formule de ce sel :

$$C^{34}H^{25}AzS^{2}O^{10} + 2HO + 2SO^{3} = C^{32}H^{26}AzO^{12}, 2SO^{3} + C^{2}AzS^{2}H.$$

A l'état cristallisé, ce sel acide renferme encore 4 équivalents d'eau de cristallisation qu'il perd à 110 degrés. Il possède une réaction fortement acide et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose de nouveau par le refroidissement. Tous les efforts que les auteurs ont tentés pour isoler la base de ce sel acide ont échoué en raison de la facilité avec laquelle elle se décompose en acide sinapique et en sincaline. Les sels que forme cette base sont plus stables. Les auteurs ont obtenu, indépendamment du sulfate acide, le sulfate neutre, le chlorhydrate, le nitrate, sels cristallisables, mais déliquescents et qui n'ont pas été soumis à l'analyse.

Quoi qu'il en soit, l'existence de la base qui vient d'être décrite semble indiquer, d'après MM. Babo et Hirschbrunn, que la substance que l'on extrait de la moutarde est le sulfocyanure d'une base conjuguée, la sinapine proprement dite, base très-peu stable et se dédoublant, avec la plus grande facilité, en acide sinapique et en sincaline.

Sur quelques sels et produits de décomposition de l'Acide pyroméconique; par M. J. Brown (1).

L'acide pyroméconique a été préparé par la distillation de l'acide méconique brut à une température de 260 à 315 degrés. Pour purifier l'acide pyroméconique obtenu, on l'a comprimé entre du papier, et on l'a sublimé dans un vase de verre cylindrique, dans lequel on avait disposé, parallèlement à la base, des cloisons en papier à filtrer.

On obtient ainsi l'acide pyroméconique sous la forme de grandes tables transparentes, qui se dissolvent facilement à chaud et à froid, dans l'eau et dans l'alcool; il cristallise de ces dissolutions en grands prismes à quatre pans. Il possède

---

(1) *Ann. der Chemie und Pharm.*, nouv. série, tome VIII, page 32.

une réaction faiblement acide. Exposé longtemps à une température de 100 degrés, il se volatilise complétement. Cette propriété permet de s'assurer de sa pureté; car l'acide coménique avec lequel il est quelquefois mélangé exige, pour se volatiliser, une température beaucoup plus élevée. L'acide pyroméconique donne, comme on sait, avec les sels de peroxyde de fer, une coloration rouge foncée; il ne précipite ni à froid ni à chaud les solutions de chlorure de calcium, de barium, de manganèse et le sulfate de magnésie. Avec le sublimé corrosif, on obtient, au bout de quelque temps, un précipité blanc amorphe qui se redissout à chaud. Lorsqu'on mélange une solution aqueuse et bouillante d'acide pyroméconique avec une solution concentrée de potasse caustique en excès et qu'on abandonne le mélange à l'air, pendant quelques heures, il commence bientôt à se former des cristaux qui ne sont autre chose que l'acide lui-même. Une expérience analogue, faite avec l'ammoniaque, a donné le même résultat; dans les deux cas, la liqueur a noirci.

L'auteur a trouvé dans l'acide pyroméconique:

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	53,23	C^{10}..........	53,57
Hydrogène....	3,71	H^{4}........	3,57
Oxygène......	»	O^{6}..........	42,86
			100,00

Ces nombres, qui s'accordent avec ceux qu'avait obtenus M. Robiquet, conduisent à la formule

$$C^{10} H^{3} O^{5}, HO.$$

L'acide pyroméconique est un acide monobasique qui forme, avec les bases, des sels définis. L'auteur a préparé et analysé les pyroméconates suivants :

Pyroméconate de baryte, $Ba O, C^{10} H^{3} O^{5} + HO$. — Préparé en mélangeant une solution ammoniacale chaude d'acide pyroméconique avec une solution d'acétate de baryte. Au

bout de quelque temps, le sel se dépose en aiguilles fines. Séché à 100 degrés, il retient 1 équivalent d'eau de cristallisation.

Pyroméconate de strontiane, $SrO, C^{10}H^3O^5 + HO$. — Petites aiguilles soyeuses, obtenues en précipitant une solution alcoolique de nitrate de strontiane avec une solution alcoolique et ammoniacale d'acide pyroméconique.

Pyroméconate de chaux, $CaO, C^{10}H^3O^5 + HO$. — On l'obtient, par le même procédé que le sel de baryte, sous la forme de petites aiguilles soyeuses, un peu solubles dans l'alcool bouillant, assez solubles dans l'eau bouillante, qui laisse déposer le sel par le refroidissement lent en cristaux assez volumineux.

Pyroméconate de magnésie, $MgO, C^{10}H^3O^5$. — Sel amorphe, que l'on obtient en précipitant une solution chaude d'acide pyroméconique par l'acétate de magnésie.

Pyroméconate de plomb, $PbO, C^{10}H^3O^5$. — On l'obtient, par le même procédé que le sel précédent, sous la forme d'un précipité cristallin dense.

Pyroméconate de cuivre, $CuO, C^{10}H^3O^5$. — Lorsqu'on mélange une solution de sulfate de cuivre ammoniacal avec une solution aqueuse chaude d'acide pyroméconique, on obtient immédiatement un précipité de pyroméconate de cuivre formé par des aiguilles vertes cristallines.

Pyroméconate de fer, $Fe^2O^3, 3C^{10}H^3O^5$.—On l'obtient en mélangeant une solution chaude d'acide pyroméconique avec une solution de perchlorure de fer. Il se forme, au bout de quelque temps, des cristaux d'un rouge de cinabre qui s'attachent aux parois du vase et qui ont la composition indiquée.

Acide pyroméconique bromé. — Lorsqu'on ajoute de l'eau de brome à une dissolution d'acide pyroméconique, le brome disparaît, et il se forme une liqueur incolore qui laisse déposer, au bout d'une heure, de petits prismes incolores d'acide pyroméconique. Ces cristaux renferment :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	31,93	C^{10}..........	31,70
Hydrogène....	2,05	H^{3}..........	9,58
Brome........	41,34	Br..........	41,07
Oxygène......	24,68	O^{6}..........	25,65
	100,00		100,00

Cet acide est difficilement soluble dans l'eau froide. Dans l'alcool bouillant, il se dissout très-facilement et cristallise de cette dissolution en belles tables fibreuses, ou, si le refroidissement est lent, en prismes courts. Il possède une faible réaction acide et colore les sels de fer en rouge-pourpre intense. Soumis à la distillation sèche, il commence par fondre, noircit ensuite et laisse dégager de l'acide bromhydrique. Il ne précipite pas le nitrate d'argent et ne réduit pas ce sel à l'ébullition. Il ne précipite pas les solutions des chlorures de barium et de calcium ni celle du sulfate de magnésie, même après l'addition d'ammoniaque. C'est un acide monobasique. L'auteur a analysé le sel de plomb qui se précipite sous la forme d'un dépôt blanc lorsqu'on ajoute une solution alcoolique chaude d'acide pyroméconique à une solution alcoolique d'acétate de plomb. Il en exprime la composition par la formule

$$PbO, C^{10}H^{2}BrO^{5} + HO \text{ (1)}.$$

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	20,57	C^{10}..........	19,91
Hydrogène.....	0,85	H^{3}..........	0,99
Brome........	»	Br..........	26,01
Oxygène.......	»	O^{6}..........	16,19
Oxyde de plomb.	»	PbO..........	36,90
			100,00

(1) La formule

$$PbO, C^{10}H^{2}BrO^{5},$$

d'après laquelle ce sel serait anhydre, s'accorderait peut-être mieux avec les analyses de l'auteur. Elle exige, en effet :

Carbone............	20,55
Hydrogène..........	0,68
Oxyde de plomb......	38,22

et elle ferait supposer que l'auteur a commis une faute légère dans la détermination du plomb. (A.W.)

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les constantes moléculaires des cristaux du Système monoclinoédrique ; par M. Angström (1).

Dans un Mémoire théorique, imprimé parmi ceux de la Société royale d'Upsal pour 1849, M. Angström avait essayé d'expliquer les propriétés optiques si remarquables du gypse et, en général, des cristaux du système monoclinoédrique, en y rapportant l'élasticité de l'éther à un système d'axes obliques. L'objet de son nouveau Mémoire est de faire voir que toutes les propriétés physiques de ces cristaux ne peuvent également se rapporter qu'à des systèmes d'axes obliques, et non à un système d'axes rectangulaires.

I. — *Détermination des constantes optiques du gypse.*

M. Angström a fait usage de la méthode généralement suivie pour déterminer les constantes optiques des cristaux ; cette méthode consiste, comme on sait, à observer la réfraction de la lumière à travers trois prismes parallèles aux trois axes d'élasticité, c'est-à-dire parallèles à la perpendiculaire au plan des axes optiques et aux deux bissectrices des angles formés par ces deux axes. Dans le gypse, les axes optiques relatifs aux différentes couleurs sont situés dans un même plan, qui n'est autre chose que le plan de clivage facile, mais ils ont des positions telles, que les bissectrices des angles qu'ils forment sont différentes pour les différentes couleurs, ainsi que l'ont prouvé MM. Nörremberg et Neumann. Par conséquent, si les arêtes d'un prisme sont parallèles à l'un des axes d'élasticité compris dans le plan de clivage facile, et relatif à une couleur déterminée, elles ne seront point parallèles à l'axe relatif à une deuxième couleur. Néanmoins, si l'angle réfringent du prisme est par-

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Stockholm* pour 1850.

tagé en deux également par le plan de clivage facile, il ne peut résulter de cette différence de position des axes relatifs aux diverses couleurs, qu'une erreur négligeable. D'ailleurs, la structure fibreuse du gypse ne permet pas, en général, d'apercevoir les raies de Fraunhofer à travers un prisme de cette substance, et M. Angström a dû se borner à mesurer la réfraction de la lumière homogène donnée par la flamme de l'alcool salé.

La disposition des appareils était la suivante : La lampe monochromatique illuminait le réticule d'une lunette, et l'on observait la déviation de l'image des fils à l'aide d'un théodolithe à lunette excentrique, dont le prisme occupait le centre. Le théodolithe mesurait les angles à 10 secondes près. Il est à peine nécessaire de dire qu'on se plaçait dans la position du minimum de déviation.

Le prisme n° 1 avait ses arêtes perpendiculaires au plan de clivage, celles du prisme n° 2 étaient parallèles à la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques, et celles du prisme n° 3 parallèles à la bissectrice de l'angle obtus. Dans le prisme n° 1, l'angle réfringent était partagé en deux également par un plan passant par la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques ; dans les deux autres prismes, l'angle réfringent avait pour plan bissecteur, ainsi qu'il vient d'être dit, le plan de clivage facile. Ces conditions offraient un avantage important. En effet, dans la position de la déviation minima, le rayon ordinaire était exactement perpendiculaire, et le rayon extraordinaire à peu près perpendiculaire au plan bissecteur de l'angle réfringent; conséquemment, ce rayon extraordinaire était presque parallèle à l'un des axes optiques contenus dans le plan de réfraction, et la mesure de sa déviation pouvait conduire à une valeur approchée d'un des trois indices de réfraction. Chaque prisme donnait donc les valeurs de deux indices de réfraction, et, par suite de la position des axes d'élasticité du gypse, il est arrivé que le plus petit indice de réfraction a été déterminé par les prismes 2 et 3, l'indice moyen par le

prisme 1 seulement, et le plus grand indice par les trois prismes à la fois. Voici les nombres obtenus :

PRISME.	$\frac{1}{\pi}$ (*)	$\frac{1}{\mu}$	$\frac{1}{\nu}$	TEMPÉRATURE de l'observation.
1	"	1,52267	1,52974	18°,9
2	1,52057	"	1,52975	19,7
3	1,52055	"	1,52975	18,2
Moyenne...	1,52056	1,52267	1,52975	"

(*) π, μ, ν désignent les trois vitesses principales, ou les longueurs des trois axes d'élasticité de Fresnel.

L'égalité des valeurs de $\frac{1}{\pi}$ et de $\frac{1}{\mu}$ obtenues avec des prismes différents, est un fait important qui vérifie une des principales conclusions de la théorie, savoir : *l'identité des vitesses des rayons de directions différentes qui ont le même plan de polarisation.*

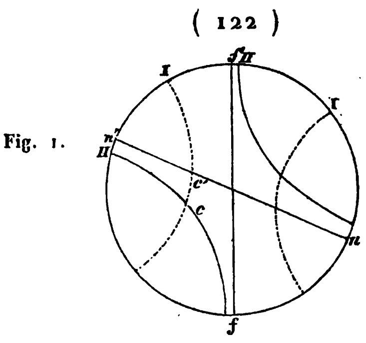
On déduit de là, pour l'angle des axes optiques à 19 degrés centigrades, 57° 30′ 50″.

II. — *Figures acoustiques.*

Les expériences n'ont pu être faites que sur des lames parallèles au plan de clivage facile. Une ligne nodale étant obtenue, on en traçait le contour sur la plaque ellemême avec une aiguille très-fine; on traçait ensuite une série de cercles concentriques, et l'on rapportait chaque point de la ligne nodale aux deux cercles entre lesquels il était compris. Les plaques étaient d'ailleurs circulaires.

Si l'on fait passer l'archet sur le bord de la plaque, on obtient une première classe de lignes nodales. Ce sont des hyperboles que Savart a déjà observées, mais qu'il a inexactement décrites. Il n'est point vrai que l'un des systèmes d'hyperboles ait pour asymptotes le clivage *fibreux* et le clivage *terreux* du gypse, et que l'autre ait pour axe principal le clivage fibreux. On en peut juger par la *fig.* 1, où les

Fig. 1.



deux systèmes d'hyperbole sont représentés, ainsi que le clivage *terreux* ff' et le clivage *fibreux* nn'. Le tableau suivant contient les résultats d'un assez grand nombre d'expériences : D y désigne le diamètre des plaques, Δ leur épaisseur, *a* l'axe réel des hyperboles, *b* l'axe imaginaire, α l'angle de l'axe réel avec le clivage fibreux, N le nombre de vibrations. Le point fixe de la plaque était l'intersection d'une des branches de l'hyperbole avec son axe réel. Le nombre de vibrations était mesuré sur un sonomètre de Marloye :

Premier système d'hyberboles.

No.	D	Δ	a	b	$\frac{b}{a}$	N	α
2	54,52	2,28	9,527	13,855	1,455	7805	12°.20
3	"	0,97	9,651	14,290	1,481	3351	12.27
4	54,80	2,055	9,550	14,162	1,483	6919	12.23
5	51,45	1,50	8,72	12,183	1,397	"	12.30
6	"	1,14	9,04	13,373	1,479	4343	12.39

Second système d'hyperboles.

No.	D	Δ	a	b	$\frac{b}{a}$	N	α
2	54,52	2,28	10,235	16,520	1,613	6773	59.46
3	54,52	0,97	9,940	15,402	1,550	2876	59. 5
4	54,80	2,055	10,08	16,260	1,613	6081	50.21*
5	51,45	1,50	9,572	15,242	1,592	"	"
6	51,45	1,14	9,302	14,388	1,547	3787	59.20

(*) Le nombre 50°,21 se trouve dans le Mémoire de M. Angström ; mais il est probable qu'il y a une faute d'impression, et que le vrai nombre est 59°,21.

Les nombres de vibration qui répondent à une même figure nodale sont à peu près proportionnels aux épaisseurs et en raison inverse des surfaces des plaques.

La position des axes est à peu près indépendante de l'épaisseur, mais leur rapport tend vers l'égalité à mesure que l'épaisseur diminue. D'ailleurs les axes ne paraissent avoir aucune relation avec les lignes de cristallisation.

Si l'on fixe le centre de la plaque, on peut obtenir sur des plaques très-minces des lignes nodales d'ordre supérieur dans deux positions différentes, *fig.* 2, qui paraissent pouvoir se représenter par des équations de la forme

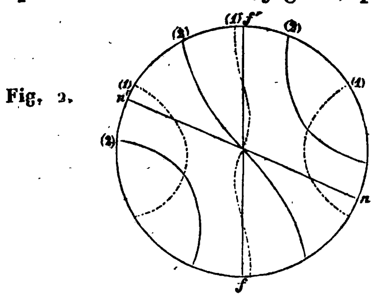


Fig. 2.

$$y^2 x + ax^2 y + cy = dx^3 + ex.$$

Les axes de symétrie de ces nouvelles figures sont complétement différents de ceux des figures du premier ordre, ainsi qu'on le voit sur la figure où l'on a dessiné les hyperboles du premier ordre, en même temps que les lignes dont il s'agit.

On obtient une deuxième classe de figures en faisant vibrer les plaques au moyen d'un faisceau de crins qui passe par un trou percé en leur centre. Ce sont des courbes ovales,

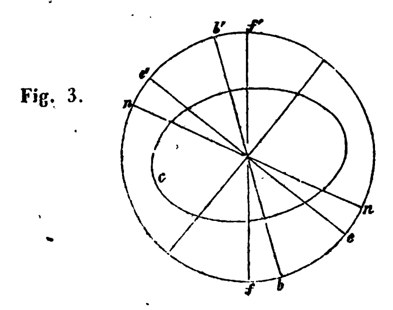


Fig. 3.

fig. 3, dont la forme paraît exprimable par l'équation

$$(x^2 + y^2)^2 = a^2x^2 + b^2y^2.$$

Le tableau suivant contient les résultats de quelques expériences relatives aux plaques qui y sont désignées par leurs numéros (1). β y désigne l'angle du petit axe des ovales avec le clivage fibreux :

NUMÉRO.	a	b	$\frac{a}{b}$	N	β
1	0,8096	0,5850	1,383	"	53°.25′
3	0,8973	0,5852	1,380	5651	54. 0
4	0,8091	0,5860	1,381	"	53.33
6	0,8092	0,5867	1,379	7420	53.40
Moyenne..	0,8088	0,5857	1,381	"	53.40

La constance du rapport $\frac{a}{b}$ est digne de remarque. Elle conduit à penser que les axes de l'ovale sont les axes d'élasticité acoustique de la plaque : l'axe de plus grande élasticité serait d'ailleurs évidemment le petit axe de l'ovale, et *vice versâ*. Ce petit axe de l'ovale coïncide d'ailleurs, à très-peu près, avec la bissectrice de l'angle formé par les axes imaginaires des deux premiers systèmes d'hyperboles. Si les deux systèmes d'hyperboles étaient identiques, il est probable que la coïncidence serait rigoureuse.

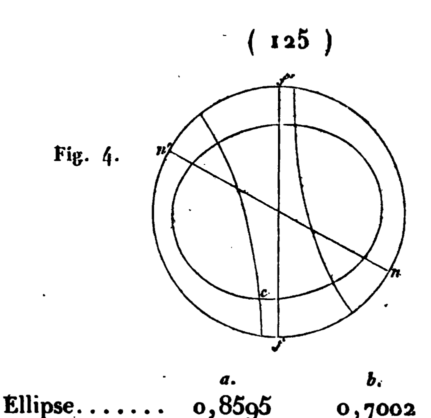
Avec une plaque de $0^{mm},4$ d'épaisseur, M. Angström a obtenu une ligne nodale d'ordre supérieur, composée d'une ellipse et d'une hyperbole, *fig.* 4 (2), dont les éléments avaient les valeurs suivantes :

---

(1) La plaque désignée par le n° 1, qui n'est pas mentionnée dans le premier tableau, avait 49 millimètres de diamètre et $1^{mm},38$ d'épaisseur.

(2) On fixait la plaque par un des quatre points d'intersection de l'ellipse et de l'hyperbole.

Fig. 4.



	a.	b.	β.
Ellipse.......	0,8595	0,7002	48°20′
Hyperbole.....	0,2687	0,9442	48°20′

β désigne l'angle de l'axe *b* avec le clivage fibreux; cet axe diffère de 5 degrés du petit axe de l'ovale dans la ligne du premier ordre. Il est assez naturel de comparer ce déplacement au déplacement des axes optiques qui s'observe quand on passe d'une couleur à une autre. Quoi qu'il en soit de cette analogie, il paraît certain que les *propriétés acoustiques du gypse ne peuvent pas être représentées par un système d'axes d'élasticité rectangulaires*, car s'il existait de tels axes, ils devraient être symétriquement placés par rapport à toutes les figures nodales.

III. — *Conductibilité calorifique du gypse.*

M. Angström a recherché si les axes de conductibilité se déplaçaient avec la température. A cet effet, il a déterminé, par la méthode de M. de Senarmont, les formes des courbes isothermes qui répondent à 68 degrés, température de fusion de la cire; puis en chauffant davantage jusqu'à chasser l'eau de cristallisation du gypse, il a obtenu la courbe isotherme répondant à la température de ce phénomène, manifestée d'une manière permanente par l'opacité du cristal; enfin, en recouvrant le cristal d'une mince couche de glace, il a obtenu l'isotherme de la température zéro L'angle α, formé par l'axe de plus grande conductibilité avec le cli-

vage fibreux, a eu les valeurs suivantes :

Température 0 degré..................	46°
Température 68 degrés................	49°
Température de la décomposition du gypse.	55°

Les axes de conductibilité paraissent donc se déplacer avec la température. Cependant M. Angström reconnaît lui-même que cette conclusion aurait besoin d'être confirmée par des expériences plus précises.

IV. — *Conductibilité électrique, dureté, propriétés magnétiques du gypse.*

M. Angström rappelle les expériences de M. Mitscherlich sur la dilatation du gypse, celles de M. Wiedemann et de M. de Senarmont sur sa conductibilité électrique, celles de M. Plücker sur ses propriétés magnétiques, et il cite celles qu'il a faites lui-même sur la dureté de ce corps. Les résultats de toutes ces données sont résumés dans le tableau suivant, où α désigne les angles formés par les axes de diverse nature avec le clivage fibreux :

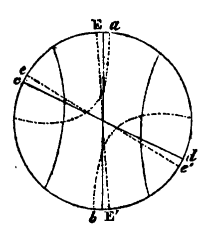
	α
Ligne moyenne des axes optiques........	14°
Ligne de plus petite dilatat. par la chaleur.	12
Direction de plus grande dureté.........	14
Axe de plus grande conductibilité calorifiq.	50
Axe de plus grande élasticité acoustique...	53
Axe de plus petite conductibilité électrique.	62

Il est remarquable que ces différents axes se partagent en deux groupes aussi nettement séparés.

V. — *Propriétés du feldspath.*

M. Angström n'a étudié le feldspath que sous le rapport acoustique. Il a obtenu les deux systèmes d'hyperboles représentés *fig.* 5. La forme presque rectiligne d'une de

Fig. 5.



ces hyperboles permet de supposer que son axe imaginaire EE′ est un des axes d'élasticité acoustique. Cet axe est d'ailleurs presque parallèle à la longueur *ab* du prisme qui est la forme fondamentale du feldspath. Rassemblant ensuite les résultats obtenus par d'autres physiciens sur les diverses propriétés du feldspath, M. Angström a formé le tableau suivant, où α désigne l'angle formé par diverses lignes avec la base oblique des prismes :

	α.	
Ligne moyenne des axes optiques. .	4°	d'après Ångström.
Axe diamagnétique.	4	d'après Plücker.
Axe de plus grande conductibilité calorifique.	60	d'après Senarmont.
Axe d'élasticité acoustique.	63	d'après Ångström.
Axe de moindre conductibilité électrique.	63	d'après Senarmont.

Il est remarquable que ces diverses lignes se divisent en deux groupes, tout à fait de la même manière que dans le cas du gypse.

En résumant tous les faits contenus dans son Mémoire, M. Angström croit pouvoir en conclure qu'*il n'est pas possible d'admettre trois axes d'élasticité rectangulaires dans les cristaux du système monoclinoédrique.*

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MARS 1853.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	753,46	— 1,2		752,73	+ 2,8		751,54	+ 5,2		751,79	— 0,2		+ 5,2	— 2,8	Beau..................	N. N. E.
2	748,14	+ 0,4		744,88	+ 2,7		742,26	+ 1,6		743,30	+ 1,2		+ 2,6	— 2,8	Couvert..............	S. S O.
3	749,70	0,0		752,69	+ 0,4		754,98	+ 1,7		758,83	— 0,1		+ 1,9	— 1,0	Beau..................	N. N. E.
4	763,36	+ 0,7		763,54	+ 4,4		763,46	+ 4,9		763,44	+ 2,0		+ 5,1	— 1,8	Nuageux..............	N. O.
5	759,63	+ 1,2		758,06	+ 3,1		756,48	+ 5,0		754,72	+ 5,6		+ 6,6	+ 0,4	Couvert..............	S. S. O.
6	757,64	+ 6,8		757,37	+ 8,7		757,28	+11,1		758,17	+ 8,0		+11,7	+ 5,0	Couvert..............	S. S. O.
7	759,25	+ 8,6		759,13	+12,1		758,05	+12,8		757,96	+ 9,4		+13,4	+ 8,0	Couvert..............	S. O.
8	758,48	+ 7,0		758,52	+ 9,7		758,37	+11,2		759,42	+ 7,8		+12,5	+ 6,5	Nuageux..............	N. O.
9	761,75	+ 9,8		762,25	+11,5		761,96	+11,7		762,76	+ 9,0		+12,0	+ 7,2	Couvert..............	E.
10	763,50	+ 7,0		763,10	+ 9,1		762,42	+10,2		762,90	+ 5,5		+11,9	+ 3,3	Beau..................	E. S. E.
11	761,58	+ 4,7		760,90	+ 9,8		759,30	+11,0		758,98	+ 6,6		+11,3	+ 2,7	Beau..................	E.
12	758,21	+ 8,4		757,35	+13,1		756,19	+15,2		756,35	+ 9,6		+15,3	+ 2,3	Beau..................	E.
13	754,61	+10,4		753,84	+13,8		752,69	+14,0		751,92	+ 8,6		+14,8	+ 5,7	Nuageux..............	S.
14	752,44	+ 9,4		752,68	+10,4		752,08	+11,0		761,92	+ 6,0		+12,0	+ 7,2	Très-nuageux........	S. O.
15	749,64	+ 4,4		748,62	+ 6,5		746,24	+ 9,7		745,25	+ 6,2		+ 9,9	+ 3,8	Couvert..............	N. E.
16	744,33	+ 2,1		744,82	+ 5,2		744,51	+ 5,8		746,64	+ 4,0		+ 6,0	+ 1,5	Couvert..............	N. O. fort.
17	751,05	— 0,7		751,71	— 0,5		751,86	— 0,5		753,00	— 1,6		— 0,3	— 0,8	Couvert..............	N.
18	754,50	— 3,3		754,57	— 1,1		755,25	— 0,5		756,78	— 2,5		— 0,3	— 4,7	Éclaircies............	N. N. E.
19	757,85	— 2,2		757,69	— 0,7		757,56	— 0,2		758,94	— 1,6		— 0,1	— 4,8	Nuageux..............	N.E. fort.
20	759,78	— 1,1		758,41	+ 4,0		757,82	+ 4,4		757,66	+ 0,7		+ 4,6	— 4,9	Très-nuageux........	N. N. E. fort
21	754,52	+ 0,9		753,08	+ 4,2		751,57	+ 4,3		751,70	+ 1,4		+ 5,2	— 0,2	Couvert..............	N. N. O.
22	752,01	+ 1,3		751,59	+ 4,1		751,09	+ 4,7		751,62	+ 1,6		+ 5,1	+ 0,3	Beau..................	N. O.
23	750,44	— 0,3		750,12	— 0,3		750,00	+ 0,1		749,66	— 1,8		+ 0,2	— 0,9	Couvert..............	N. N. O.
24	750,36	— 1,7		750,42	— 0,3		750,63	+ 0,3		751,95	— 0,7		+ 0,5	— 4,0	Couvert..............	N.
25	753,03	0,0		753,47	+ 1,7		753 07	+ 1,8		754,13	— 0,3		+ 2,3	— 4,2	Nuageux..............	N. N. O.
26	754,67	+ 1,0		754,10	+ 2,8		753,90	+ 3,6		755,92	+ 1,0		+ 3,7	— 1,8	Couvert..............	N. E.
27	759,15	+ 1,9		759,08	+ 4,1		758,62	+ 6,0		759,71	+ 3,3		+ 6,2	— 2,2	Beau..................	N.N.E. fort.
28	759,78	+ 4,1		759,23	+ 7,1		758,39	+ 7,7		759,26	+ 3,0		+ 7,8	+ 0,7	Beau..................	N. E.
29	758,12	+ 2,9		756,78	+ 5,3		755.01	+ 9,2		754,69	+ 4,6		+ 9,8	— 1,7	Nuageux..............	N. E.
30	753,02	+ 7,0		752,09	+11,5		751,36	+14,2		751,60	+10.0		+15,4	+ 1,0	Beau..................	S. E.
31	752,33	+ 9,0		752,34	+13,7		752,43	+14,2		750,66	+10,0		+15,1	+ 6,0	Très-nuageux........	S. S. O.
1	757,39	+ 4,0		757,23	+ 6,4		756,68	+ 7,5		757,33	+ 4,8		+ 8,3	+ 2,2	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	754,40	+ 3,2		754,01	+ 6,0		753,35	+ 7,0		754,74	+ 3,6		+ 7,3	+ 0,6	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,93
3	754,31	+ 2,4		753,84	+ 4,9		753,28	+ 6,0		753,72	+ 2,9		+ 6,4	— 0,6	... Moy. du 21 au 31	Terr. 2,70
	755,33	+ 3,2		754,99	+ 5,7		754,40	+ 6,8		755,21	+ 3,8		+ 7,3	+ 0,7	... Moyenne du mois......	+ 4°,0

NOTE SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU PHOSPHORE ROUGE;

PAR M. V. REGNAULT.

Le phosphore rouge obtenu par M. Schrœtter présente, par rapport au phosphore ordinaire, des différences si marquées dans toutes ses propriétés physiques, qu'il m'a semblé d'un grand intérêt de comparer les capacités calorifiques que le phosphore possède sous ces deux états isomériques si remarquables. J'ai donc prié M. Schrœtter de préparer, pour mes expériences, une quantité suffisante de phosphore rouge, à l'état agrégé, afin que la détermination de la chaleur spécifique pût se faire avec la précision désirable.

La matière que cet habile chimiste a eu la complaisance de m'envoyer, formait quatre morceaux compactes, à cassure vitreuse et conchoïde, et pesant ensemble environ 100 grammes. Pour m'assurer si elle renfermait du phosphore ordinaire, j'ai concassé la matière en petits fragments dont j'ai déterminé rigoureusement le poids, et je les ai abandonnés pendant plusieurs jours à l'air. Au bout de ce temps, on n'a reconnu qu'une diminution de poids à peine sensible, et la substance, plongée dans l'eau, ne lui a pas communiqué de réaction acide. J'en ai conclu que le phosphore rouge que je destinais à mes expériences ne pouvait renfermer que des traces de phosphore ordinaire.

J'ai déterminé la chaleur spécifique du phosphore rouge par le procédé et à l'aide de l'appareil que j'ai décrits dans mon premier Mémoire sur la chaleur spécifique des corps solides (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIII, page 19).

Voici les éléments de deux déterminations :

			Valeur en eau.
Poids de la corb. renferm. le phosphore.		23gr,890	2gr,24
M	66gr,34	66gr,27	
T	98°,39	98°,16	
A	445gr,85	445gr,85	
θ	14°,83	15°,57	
Aθ	2°,5398	2°,4909	
Chaleur spécifique	0°,17051	0°,16911	
La moyenne est	0°,16981		

On possède aujourd'hui un grand nombre de déterminations de la chaleur spécifique du phosphore ordinaire, à l'état solide et à l'état liquide.

D'après mes expériences (1), la chaleur spécifique du phosphore solide,

Entre — 77°,75 et + 10° est	0,1740
D'après M. Person (2), entre — 21° et + 7°	0,1788
D'après mes expériences (3), entre + 10° et + 30°	0,1887

La chaleur spécifique du phosphore liquide a été trouvée,

Par M. Ed. Desains (4), entre + 45° et + 50°	0,2006
Et par M. Person (5), entre + 44°,2 et + 51°	0,2045

Le phosphore rouge possède donc une capacité calorifique notablement plus faible que le phosphore ordinaire solide ou liquide. Les faibles différences que l'on remarque entre les chaleurs spécifiques du phosphore ordinaire à l'état solide et à l'état liquide, peuvent être attribuées à cette circonstance, que la chaleur spécifique d'un même corps, solide ou liquide, augmente sensiblement avec la température. Les den-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVI, page 269.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 318.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIII, page 55.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXII, page 439.
(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 321.

sités du phosphore, sous ces divers états, sont d'ailleurs peu différentes. Ainsi, d'après M. Schrœtter (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page 417),

La densité du phosphore ordinaire solide à + 10° est de	1,83
Celle du même phosphore liquide à + 45° est de.......	1,88
Celle du phosphore rouge en poudre à 10° est de..... .	1,96

DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT DU PHOSPHORE;

Par M. A. SCHROETTER,

Membre de l'Académie impériale des Sciences de Vienne (Autriche).

Mémoire lu le 3 janvier 1851 dans la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Il y a plus de trente ans que les équivalents des corps fixés par Berzelius servent de base à tous les calculs chimiques. La science a fait de tels progrès depuis 1812, où ces équivalents ont été établis, qu'il est devenu nécessaire de donner une plus grande précision à ces nombres fondamentaux, en appliquant à leur détermination les nouvelles méthodes d'expérimentation, aussi nombreuses que précises, qui ont été découvertes depuis quelques années. Déjà beaucoup d'équivalents ont été corrigés, mais tous sont encore bien loin d'être définitivement fixés.

Dans l'état actuel de la science, on doit déterminer les équivalents directement, et sans avoir recours à ceux d'autres corps. En opérant de cette manière, on peut toujours reconnaître les points faibles de la méthode qu'on emploie et les écarter, ou bien, au moins apprécier et corriger leurs actions. Comme le phosphore amorphe est un corps indifférent, et qu'il n'est pas hygroscopique, il nous devenait facile de fixer directement son équivalent.

On a déjà souvent essayé de déterminer l'équivalent du

phosphore. Lavoisier est le premier chimiste qui s'en soit occupé; il le trouve, comme nous, en pesant l'oxygène fixé par le phosphore, lorsqu'il se change, par la combustion, en acide phosphorique. La nature même du phosphore ordinaire, ainsi que l'imperfection des procédés analytiques employés à cette époque, feraient trouver pour 1 de phosphore, 1,54 d'oxygène, nombre infiniment trop faible, puisqu'il fait descendre à 26 l'équivalent du phosphore. Les recherches subséquentes de H. Davy lui donnèrent 26,2, tandis que Thompson obtint seulement 24,5, et Rose le père 35 pour le même équivalent.

En 1812, Berzelius, en analysant les phosphates de plomb et de baryte, conclut que l'équivalent du phosphore devait être 31,9, tandis que, dans le même temps, Thompson publia un second travail où il l'élevait à 32,9. En 1816, Berzelius publia dans *Gilbert's Annalen*, tome LIII, nouvelle série, tome XXIII, page 393, un travail sur la composition de l'acide phosphorique; travail dans lequel il fixe l'équivalent du phosphore d'après le poids de l'or, ou de l'argent qu'une certaine quantité de ce métalloïde précipite de la solution neutre de ces deux métaux. Berzelius obtint ainsi les nombres 31,166, 31,176, 31,60, et adopta ce dernier qu'il envisagea comme le meilleur, parce qu'il avait été obtenu avec l'argent dont il croyait l'équivalent plus sûr que celui de l'or.

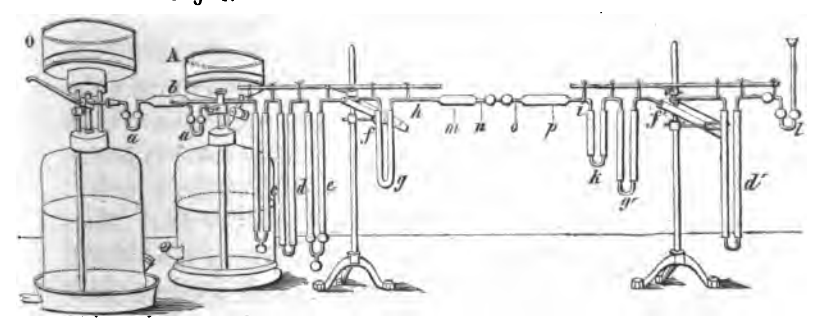
Tout récemment, M. Pelouze a déterminé de son côté l'équivalent du phosphore (*Comptes rendus*, tome XX, page 1053), pour lequel il a obtenu en moyenne 400,3; soit 32,024, en prenant $H = 1$. Il obtint ce nombre en transformant un certain poids de protochlorure de phosphore en acide chlorhydrique et acide phosphoreux, puis en dosant ensuite le chlore du premier à l'état de chlorure d'argent. Quoique M. Pelouze ne donne pas le détail de ses analyses, qui supposent d'ailleurs que les équivalents du chlore et de l'argent sont définitivement fixés, son équiva-

lent du phosphore a été accepté assez facilement par le monde scientifique, ce à quoi pourrait bien avoir contribué ce fait, qu'il est juste quadruple de celui de l'oxygène représenté par 8.

Le résultat de mes analyses se rapproche beaucoup de celui du premier travail de Berzelius, puisqu'il fixe l'équivalent du phosphore à 31, c'est-à-dire encore plus bas.

L'appareil dont nous nous sommes servi pour ce travail est composé de deux gazomètres en verre A et O, *fig.* 1; le

Fig 1.



premier contient de l'air atmosphérique, et le second de l'oxygène; ils sont unis entre eux, ainsi qu'au reste de l'appareil, par le tube à trois branches *b*; entre ce tube et les gazomètres il y a deux tubes à boules *a*, dans lesquels on met un peu d'eau, qui n'a pas d'autre but que de faire apprécier la vitesse du courant de gaz. Au sortir du tube à trois branches, les gaz passent dans une série de tubes en U, dont la longueur est d'environ 7 mètres. Le premier tube *c*, qui contient de la ponce imbibée d'une solution concentrée de potasse caustique, sert à retenir l'acide carbonique des gaz. Les autres tubes dessèchent les gaz; dans ce but, il y a du chlorure de calcium dans le tube *d*, de la ponce imbibée d'acide sulfurique dans le tube *e*, de l'acide phosphorique anhydre dans le tube horizontal *f*, et, de nouveau, du chlorure de calcium dans le tube *g*. Le tube *g* ne sert absolument

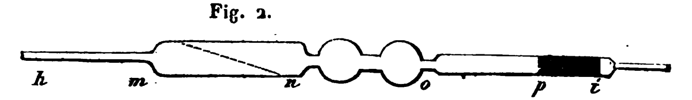
qu'à empêcher l'air humide d'arriver jusqu'à l'acide phosphorique quand l'appareil est au repos. Tous les tubes sont suspendus par des fils de cuivre, à un seul support horizontal, et constituent ce que nous appellerons la *première partie* de l'appareil.

Il y a quelques précautions à prendre pour remplir d'acide phosphorique le tube *f*. On y introduit d'abord environ 1 à 2 grammes de phosphore amorphe, puis une couche de 5 à 6 centimètres de ponce bien lavée à l'acide chlorhydrique, desséchée, calcinée et refroidie dans l'air sec; ainsi disposé, le tube fut mis en rapport avec l'appareil, dans la position horizontale qu'il devait conserver plus tard, puis le phosphore brûlé dans le courant d'air et d'oxygène qu'on faisait affluer sur lui. Le nitrogène divise tellement l'acide phosphorique absolu et sec, qu'il en tapisse toute la ponce, qui, offrant ainsi aux gaz la plus grande surface possible, les dessèche parfaitement. A cette occasion, je ferai observer qu'en substituant un tube droit et vide au tube rempli de ponce, on peut préparer, à l'aide de cet appareil et du phosphore amorphe, de grandes quantités d'acide phosphorique anhydre.

On adapte au tube *g* le tube à combustion *h*, *i*, qu'on met en relation, par l'autre bout, avec le tube à chlorure de calcium *k*, qu'on pèse avant et après l'opération. Pour empêcher complétement l'humidité de l'atmosphère de modifier les résultats de l'expérience, on place à la partie postérieure de l'appareil un système de tubes en tout semblable à celui de la partie antérieure, à ceci près qu'il lui manque les tubes à potasse et à acide sulfurique. Tout l'appareil est terminé par un tube à boule *l*, de petit calibre, rempli d'acide sulfurique concentré.

Le tube à combustion *h*, *i*, *fig.* 2, est soufflé dans un tube de verre réfractaire, comme celui qu'on emploie pour les analyses organiques. La partie *h* est longue de 1 décimètre, a environ 5 millimètres de diamètre, tandis que la partie

Fig. 2.



m, *n*, dans laquelle s'effectue la combustion, a 10 à 12 centimètres de long sur un peu plus de 2 centimètres de diamètre. Ensuite viennent deux boules; puis le tube *o*, *i*, qui est long de 15 à 16 centimètres. On place en *p* une couche de coton cardé, longue de 3 à 4 centimètres, et assez comprimé pour offrir au passage de l'air une petite résistance. Ce tube est fermé par un bouchon de liége recouvert extérieurement de cire à cacheter, et au travers duquel passe un tube droit qu'on ferme avec un bouchon de verre usé à l'émeri.

Pour opérer la combustion du phosphore, on pèse d'abord le tube avec le coton et les bouchons; on y introduit ensuite, à l'aide d'une carte, le phosphore en *h*, d'où on le fait descendre en *m*; repesant ensuite le tube, on trouve le poids du phosphore employé, qui, dans aucune de mes expériences, n'a été au-dessous de 1 gramme. Pour débarrasser le phosphore de toute humidité, on a soin de le dessécher, avant l'opération, à 180 degrés centigrades, dans un gaz indifférent et sec.

Après avoir intercalé le tube à combustion entre les deux systèmes de tubes, on y fait passer, en ouvrant le robinet du gazomètre O, de l'oxygène jusqu'à ce qu'on puisse rallumer une allumette prête à s'éteindre, en la plaçant à l'orifice du tube *l*. Fermant alors le robinet, on chauffe avec une lampe à alcool le phosphore jusqu'à ce qu'il commence à brûler; rouvrant alors le robinet, on laisse la combustion continuer doucement : il faut environ deux bulles de gaz d'oxygène par seconde quand on emploie des tubes de la dimension indiquée.

Comme l'air de l'appareil se dilate au commencement de l'opération, il passe d'abord quelques bulles d'air en *l*; bien-

tôt l'équilibre s'établit, l'acide sulfurique reste immobile dans le tube *l*, et la combustion du phosphore s'effectue si tranquillement, que tout l'acide phosphorique qui en résulte se condense en flocons légers dans l'espace *mn*.

Quand la combustion est passée, on chauffe encore l'espace *mn*, ainsi que la partie *mi*, pour brûler complétement les parcelles de phosphore que l'acide phosphorique a entraînées avec lui. Pour cela, tout en continuant à faire passer lentement de l'oxygène dans le tube, on chauffe avec une lampe à alcool à double courant, d'abord la partie *hn*, puis, en reculant, le point *m*, le point *o*, et l'on continue ainsi jusqu'à 2 centimètres encore plus loin. Quand l'opération est bien conduite, il ne se dépose point, ou seulement des traces d'acide phosphorique en *p*, ce qui permet de ne pas chauffer le tube plus loin, du côté du coton. On chauffe en même temps, par en haut, la partie large du tube, en tenant au-dessus d'elle une corbeille en fil métallique pleine de charbons incandescents, ce qui, sans fondre l'acide phosphorique, fait passer le phosphore au-dessous du rouge, en une vapeur incolore qui va se condenser de *m* en *n*, comme l'indique la ligne ponctuée, *fig.* 2, dans la partie froide du tube, sous forme de cristaux transparents et brillants d'acide phosphorique.

Dès que cette opération est achevée, on cesse de faire affluer l'oxygène dans le tube; en échange, on y introduit de l'air atmosphérique, ce qui fait sortir en *l*, d'abord du nitrogène, puis de l'oxygène, et enfin de l'air. Quand tout l'appareil est plein d'air atmosphérique, on enlève d'abord le tube *k*, qu'on bouche immédiatement; on ferme ensuite le tube à combustion en *h* et en *i*, puis on les pèse tous deux. Pour fermer ces tubes, on emploie les petits bouchons dont on s'est servi pour la première pesée, ou bien on fond à la lampe le tube à combustion en *h*, et on le ferme en *i* avec le bouchon usé à l'émeri.

Les petits tubes courbés à angle droit qui terminent les

tubes à chlorure de calcium étaient aussi bouchés à l'émeri, quoique l'expérience ait prouvé que l'usage des bouchons de liége ne changeait rien au résultat de l'opération. Il est clair que l'eau retenue par le coton devait être sans influence nuisible sur le dosage, puisqu'on l'a pesée aussi bien avec l'acide phosphorique qu'avec le phosphore lui-même, et que, d'ailleurs, on retrouve dans le tube à chlorure de calcium *k* la petite quantité d'eau qui est enlevée au coton par le courant d'air sec. Cependant, pour être parfaitement assuré qu'il n'y avait pas de danger à ne point dessécher le coton, nous avons à plusieurs reprises entouré de sable chauffé à 180 degrés centigrades, la partie *q* du tube où se trouve le coton, ainsi que le bouchon *r*. Le résultat de cette opération fut tel qu'on devait s'y attendre; c'est-à-dire que, comme le prouvent les expériences 6 à 10 du tableau I, le tube à chlorure de calcium *l* retenait de $0^{gr},011$ à $0^{gr},0175$ d'eau quand on ne desséchait pas le coton, tandis qu'il n'en avait que $0^{gr},0008$ à $0^{gr},0007$ dans le cas contraire. Pour être absolument sûr que l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium ne provenait que de l'eau mécaniquement retenue par le coton, on intercala dans l'appareil le tube à chlorure de calcium seul, au travers duquel on fit passer de l'air atmosphérique pendant une demi-heure; au bout de ce temps le poids n'avait pas changé. Nous avons réuni dans le tableau suivant les résultats numériques de dix opérations :

TABLEAU N° I.

NUMÉROS des expériences.	POIDS du tube à combustion seul, et avec le phosphore.	POIDS du phosphore.	POIDS DU TUBE à chlorure de calcium avant et après l'opération.	POIDS du tube à combustion avec l'acide phosphorique	POIDS de l'acide phosphorique.
1	88,4575 89,5544	1,0969	77,2014 77,2126	90,9572	2,5109
2	68,9880 70,3294	1,3414	77,2120 77,2295	72,0394	3,0689
3	77,1042 78,1506	1,0464	66,4834 66,4954	79,4916	2,3994
4	75,4916 76,7961	1,3045	66,5009 66,5144	78,4632	2,9851
5	74,2057 75,4760	1,2703	66,5150 66,5268	77,1042	2,9095
6	70,5476 71,5841	1,0365	66,5340 66,5360	72,9169	2,3713
7	71,7780 73,3254	1,5474	66,5372 66,5380	75,3184	3,5412
8	63,2755 64,6641	1,3886	66,3309 66,3381	66,4462	3,1779
9	72,6235 73,9706	1,3471	66,3456 66,3458	82,8888 84,6258	3,0843
10	52,2372 53,6898	1,4526	66,3484 66,3492	55,5610	3,3246

En désignant par R le poids du tube à combustion avec le coton, les deux bouchons, le liége et le tube *k*, on pourra lui conserver la même valeur après la combustion, si l'on a soin de reporter sur lui l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium, indiquée dans la quatrième colonne du tableau I. Observons cependant que cette correction ne donnera l'expression de la vérité absolue, que dans le cas seulement où, ainsi que cela s'est passé dans toutes nos expériences, la température et la pression atmosphérique n'auront pas varié d'une manière sensible.

En désignant ensuite par p le poids du phosphore em-

ployé, et par s celui de l'acide phosphorique produit, on a

$$R + s - (R + p) = S - p$$

comme poids de l'oxygène employé à la formation de l'acide phosphorique s, ce qui permet d'obtenir l'équivalent du phosphore par l'équation

$$P = \frac{40\,p}{s - p}. \qquad (1)$$

Comme dans les conditions admises, R disparaît de l'équation pour $s - p$, il devient inutile de le soumettre au calcul usité pour en obtenir la valeur dans le vide.

Dans le tableau II, nous avons ramené tout l'acide phosphorique produit, à une partie de phosphore, et indiqué l'équivalent obtenu par chaque expérience.

TABLEAU N° II.

NUMÉROS des expériences.	ACIDE PHOSPHORIQUE.	ÉQUIVALENT DU PHOSPHORE.
1	2,28909	31,0296
2	2,28783	31,0600
3	2,29300	30,9358
4	2,28831	31,0484
5	2,29040	30,9981
6	2,28788	31,0588
7	2,28848	31,0443
8	2,28856	31,0424
9	2,28959	31,0183
10	2,28872	31,0386
Moyenne.....	2,289186	31,0274

La moyenne des dix expériences donne donc 31,0274 pour l'équivalent du phosphore, tandis que celle des expériences qui ont fourni le plus d'acide phosphorique l'abaisse à 30,9358, et que celle des expériences qui en ont donné le moins l'élève à 31,060.

Les quatre premiers dosages ont été faits avec du phosphore amorphe, traité par le sulfure de carbone pour le débarrasser du phosphore ordinaire, tandis que les six autres ont été faits avec du phosphore amorphe sortant de l'appareil où il avait été obtenu, et n'ayant été mis en rapport avec aucune matière étrangère. Nous croyons inutile d'ajouter que le phosphore dont nous nous sommes servi était absolument exempt de soufre, d'arsenic, ainsi que de toute autre matière étrangère.

Dans les trois premières expériences, on avait fixé le tube à combustion et celui à chlorure de calcium avec de petits bouchons de liége, auxquels on substitua, pour les six autres, des bouchons de verre usés à l'émeri.

Le coton n'ayant pas été desséché par les trois premiers dosages, le poids du tube à chlorure de calcium s'est augmenté d'une manière sensible, ce qui n'est pas le cas pour les expériences 6, 7, 9 et 10, où il avait été séché, et où par conséquent le poids du tube à chlorure de calcium ne varia pas beaucoup; ce qui, du reste, n'a pas eu d'influence sur la quantité d'acide phosphorique obtenue. La couche de coton, longue de 4 centimètres environ, suffisait largement pour retenir tout l'acide phosphorique, puisqu'il n'y avait que sa partie antérieure tournée vers le phosphore, dont la réaction fût, après la combustion, légèrement acide, tandis que tout le reste était absolument neutre.

Dans l'expérience 9, on plaça du coton sec aussi dans la partie *hm* du tube, *fig.* 2; de là vient qu'il se trouve pour elle deux nombres dans la cinquième colonne, dont le plus faible indique le poids du tube avec le coton avant, et le plus fort après la combustion. Comme le coton placé en *hn* ne donnait pas, après l'opération, la moindre trace d'acidité, que son usage nécessitait une nouvelle pesée, et que d'ailleurs il ne modifiait en rien le résultat de l'opération, on se borna à ce seul essai.

Afin de pouvoir apprécier la confiance qu'on peut accor-

der à nos analyses, examinons maintenant l'action que chacun des dosages peut exercer sur la détermination finale de l'équivalent.

De l'équation (1) on tire, par la différentiation finale,

$$(2) \qquad \Delta A = 40 \frac{s\,\Delta p - p\,\Delta s}{(s-p)^2}.$$

En prenant de cette équation, pour p et s, les moyennes tirées du tableau précédent, savoir,

$$p = 1,2832$$

et

$$s = 2,9373,$$

on trouve, dans le cas où p seul varie de 1 milligramme, c'est-à-dire quand $\Delta p = \pm 0,001$, la valeur $\Delta A = \pm 0,0429$.

Quand c'est s seulement qui varie de 1 milligramme, et que $\Delta p = 0$, on trouve, pour $\Delta s = \pm 0,001$, la valeur $\Delta A = \mp 0,0187$.

D'un autre côté, dans le cas où p aurait changé en même temps que s, et dans le même sens, on obtiendrait

$$\Delta p = \pm 0,001 \quad \text{et} \quad \Delta s = \pm 0,001,$$

donc

$$\Delta A = \pm 0,0242.$$

Si, par contre, cette variation a eu lieu en sens inverse, et qu'on ait

$$\Delta p = \pm 0,001, \; \Delta s = \pm 0,001,$$

on trouve que

$$\Delta A = \pm 0,0616.$$

On voit par là qu'une différence de 1 milligramme sur le poids du phosphore en change l'équivalent de 0,0429, et précisément dans le même sens qu'elle. Si, par contre, c'est sur le dosage de l'acide phosphorique qu'est tombée cette erreur de 1 milligramme, elle n'affecte l'équivalent que de 0,02, et cela dans le sens opposé. L'erreur de 1 milligramme a presque la même action sur la valeur de l'équivalent quand,

portant à la fois sur le dosage du phosphore et de l'acide phosphorique, elle les augmente ou les diminue tous les deux; dans le cas contraire, l'équivalent change d'une façon très-sensible, puisque l'erreur s'élève au 0,06 du tout. Il est facile de s'assurer, en consultant le tableau n° II, que la moyenne de la différence trouvée entre les deux équivalents ne s'élevant qu'à 0,0477, les erreurs d'observation n'ont jamais pu arriver jusqu'à 1 milligramme. On acquiert ainsi la conviction que l'équivalent du phosphore est bien 31; soit 387,5 pour H = 12,5, puisqu'en réunissant les conditions les plus défavorables dans lesquelles l'erreur ait pu avoir lieu, elle aurait dû cependant atteindre la valeur de 1 milligramme environ pour produire la différence existant entre la moyenne des divers dosages, ce qui n'a pas eu lieu. La raison pour laquelle huit opérations sur dix ont fourni des nombres un peu plus élevés que 31, dépend sans doute des légères taches et traits brun-foncé que le phosphore laisse sur le verre, en brûlant, et qu'on ne peut jamais faire disparaître qu'imparfaitement, même en chauffant longtemps et fortement le tube. De là vient que la quantité d'acide produit est un peu trop faible, comme aussi le dénominateur de la fraction, l'équivalent du phosphore, est un peu plus fort qu'en réalité. Ces taches brunes sont dues à ce que la température si élevée que produit la combustion du phosphore, attaque le tube dans lequel pénètrent des parcelles de ce métalloïde sur lesquelles s'étend de l'acide phosphorique, qui les soustrait ainsi à l'action de l'air. On a la preuve de la vérité de cette explication, en voyant qu'en lavant le tube à combustion après l'opération, il est dépoli, et il est difficile d'en détacher la matière brune, même par le frottement.

ADDITION DU 19 FÉVRIER 1852.

Il y avait un an que ce travail avait été présenté à l'Académie impériale, et qu'un extrait contenant toutes les

données numériques avait été publié dans le *Bulletin des séances de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles*, quand M. Jacquelain publia, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de l'Institut* (1), une Note où il fixe, d'après ses recherches, l'équivalent du phosphore à 29,83. Il était évident que mon travail n'était pas connu de M. Jacquelain; aussi n'aurais-je pas parlé ici de son travail, si les conclusions qu'il en a tirées n'étaient pas tellement différentes des miennes. En conséquence, j'ai cru devoir publier, sur le travail de M. Jacquelain (2), quelques observations dans lesquelles je pense prouver que ce chimiste fournit lui-même les indices les plus frappants du peu de confiance qu'on doit lui accorder. Je dois dire aujourd'hui que je ne trouve aucun motif pour faire le moindre changement au Mémoire ci-dessus, et je suis convaincu qu'il est impossible d'employer, pour la détermination de l'équivalent du phosphore, ainsi que de beaucoup d'autres corps, un appareil plus convenable et une méthode plus sûre que celle dont je me suis servi.

En admettant que M. Jacquelain avait pris, comme moi, toutes précautions désirables, j'étais fort curieux de connaître la cause de l'énorme différence existant entre son équivalent du phosphore et le mien; quelle ne fut donc pas ma surprise quand je vis que, malgré toute son habileté, M. Jacquelain n'avait pas mis en pratique une seule des règles à observer dans toutes les déterminations numériques en général, et bien plus encore dans celle des équivalents. Au lieu d'employer des combinaisons stables, M. Jacquelain s'est servi des chlorides du phosphore, qui ont déjà induit en erreur M. Pelouze. Le travail de M. Jacquelain fournit des preuves si frappantes de l'instabilité du proto-

(1) Tome XXXIII, page 693.

(2) *Bulletin des séances de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles*, B. VIII, S. 241; 1852.

chlorure de phosphore, qu'il semble avoir été fait uniquement dans ce but. Le point d'ébullition si bas de ce composé, et l'énorme tendance qu'il a à enlever de l'eau à l'atmosphère, ne le recommandent certes pas comme point de départ dans la fixation d'un équivalent.

M. Jacquelain pèse du protochlorure de phosphore préparé avec le plus grand soin, qu'il décompose ensuite avec de l'eau contenant un peu d'acide nitrique, et dont il dose le chlore avec une solution titrée de nitrate d'argent; ou bien encore, il fait passer dans l'eau contenant l'acide phosphoreux, résultant de la décomposition du protochlorure de phosphore, un courant de chlore qui le fait passer à l'état d'acide phosphorique. En soumettant le tout à une digestion prolongée à 90 degrés centigrades, il en éloigne l'excès de chlore, ainsi que l'acide chlorhydrique; puis, en y délayant un poids connu d'hydrate d'oxyde de plomb, il obtient un mélange de phosphate et d'oxyde de plomb. Connaissant le poids de l'oxyde employé, il n'y a qu'à le soustraire de celui du mélange obtenu, pour connaître le poids de l'acide phosphorique, et, par conséquent aussi, l'équivalent du phosphore.

En admettant que M. Jacquelain ait été assez habile pour éviter toutes les erreurs inhérentes à chacune des opérations indiquées, et, ce qui est bien plus difficile à croire, que les procédés sur lesquels sont basées ces opérations se passent ainsi qu'il le suppose, la voie qu'il a suivie est fausse en principe, puisque les nombres qu'il a trouvés pour l'équivalent du phosphore ayant été calculés avec ceux du chlore, de l'hydrogène, du nitrogène, de l'argent et du plomb, il est évident qu'ils devaient se ressentir plus ou moins de toutes les fautes faites dans la détermination de ces derniers.

Il suffit, pour s'en convaincre, de grouper les uns auprès des autres, les nombres obtenus par M. Jacquelain. On doit observer encore que M. Jacquelain admet 442,6

ou 35,4 pour H = 1 pour l'équivalent du chlore, qu'on envisage généralement être 35,5 depuis le travail de MM. Marignac et Maumené. C'est ce dernier poids que j'emploierai dans les calculs qui vont suivre, ce qui ne change pas la valeur relative des chiffres trouvés par lui, quoiqu'en les augmentant un peu.

M. Jacquelain a fait en tout dix dosages; six avec le protochlorure de phosphore et le nitrate d'argent, trois avec l'hydrate d'oxyde de plomb, et un seul, sur lequel nous allons revenir, avec le perchlorure de phosphore. Voici les nombres fournis par le nitrate d'argent :

	a.		*b.*	
	gr			
1.	1,2130 de Cl_3P	donnèrent	3,1175	d'argent.
2.	1,4090	»	3,6150	»
4.	0,5005	»	1,1750	»
6.	0,5743	»	1,7750	»
7.	0,5410	»	1,2900	»
8.	1,3400	»	3,1925	»

En calculant, d'après ces chiffres, l'équivalent P du phosphore, d'après la formule

$$P = 3\left(\frac{a}{b}\,108,1 - 35,5\right),$$

dans laquelle *a* représente le poids du protochlorure de phosphore, et *b* celui de l'argent qui lui correspond, on trouve les nombres suivants pour chacun des dosages :

1..........	P = 19,68
2..........	P = 19,91
4..........	P = 31,64
6..........	P = 29,50
7..........	P = 29,50
8..........	P = 29,61

Le protochlorure de phosphore employé pour les dosages 1 et 2 avait été laissé longtemps en contact avec du phos-

phore sec et distillé deux fois à 85 degrés centigrades; pour le dosage 4, il avait été laissé pendant douze heures en contact avec de l'amalgame d'étain. Le protochlorure contenait donc, ainsi que le remarque M. Jacquelain lui-même, dans un cas trop, et dans l'autre trop peu de phosphore.

Le protochlorure employé pour les dosages 6, 7 et 8 fut redistillé deux fois à 88 degrés centigrades, dans le but de dégager l'excès de chlore, et néanmoins les résultats obtenus ne concordent pas, ce qui était facile à prévoir, puisqu'on ne peut pas comprendre comment une simple distillation serait capable de séparer un excès de chlore contenu dans le protochlorure de phosphore.

M. Jacquelain obtint les nombres ci-dessous, en traitant par l'hydrate d'oxyde de plomb le protochlorure de phosphore rectifié :

	c.			*d.*
	gr			
3.	1,7560 de protochlorure de phosphore	corresp. à		0,893 PO_5.
5.	1,4905	»	»	0,852
9.	1,9625	»	»	1,026

En tirant de ces nombres l'équivalent du phosphore, d'après la formule

$$P = 5\left(\frac{21,3\,d - 8c}{c - d}\right),$$

dans laquelle c représente le poids du protochlorure de phosphore, et d celui de l'acide phosphorique qui lui correspond, on obtient

De 3......... P = 28,81
De 5......... P = 48,74
De 9......... P = 32,86

L'énorme distance qu'il y a entre ces trois nombres prouve jusqu'à l'évidence la vérité de ce que nous avons dit plus haut. Reste à présent à développer la manière dont M. Jacquelain s'y est pris pour tirer de ces nombres, si peu concordants, un chiffre qu'il envisage comme définitif.

M. Jacquelain prépara avec le plus grand soin du perchlorure de phosphore qu'il décomposa par l'eau ; puis, après avoir traité l'acide phosphorique obtenu, ainsi que nous l'avons déjà dit, il y ajouta un poids connu d'hydrate d'oxyde de plomb, et trouva ainsi pour

10. $0^{gr},5685$ de phosphore sec,
$1^{gr},3310$ d'acide phosphorique, correspondant à
$0^{gr},7625$ d'oxygène;

ce qui permet de fixer à 29,82 l'équivalent du phosphore.

Bien qu'il n'y eût pas la moindre raison de croire ce dernier nombre plus exact que les autres, M. Jacquelain l'envisage néanmoins comme une confirmation des résultats de 6, 7, 8 et 9, quoique ce dernier dosage assigne 32,86 à P. Puis, en prenant la moyenne de ces cinq dosages, il fixe enfin l'équivalent du phosphore à 29,83.

En basant le calcul sur les nombres que j'ai calculés pour ces quatre expériences, et leur ajoutant celui de l'expérience n° 10, on trouve 30,23 pour l'équivalent du phosphore.

La différence qu'il y a entre mon équivalent du phosphore et celui que j'ai calculé avec les nombres trouvés par M. Jacquelain, s'élève à 0,77, ce qui est énorme, et deviendrait cependant beaucoup plus grave encore, si l'expérience n° 9 n'était point entrée dans le calcul de la moyenne, puisque sans elle l'équivalent tomberait à 29,57.

Qu'il me soit permis, en terminant, de manifester le vœu que les déterminations d'équivalent analogues à celle qui nous occupe ne se renouvellent pas souvent, soit parce qu'elles apportent un grand désordre dans la science, soit au moins parce qu'elles appellent des critiques du genre de celles ci-dessus, qui sont loin d'être agréables à écrire, et qui, même nécessaires, ne contribuent en rien aux progrès de la science.

NOTE SUR L'OXYDE DE PHOSPHORE;

Par M. A. SCHROETTER.

Le corps qu'on a regardé jusqu'ici comme un oxyde de phosphore, et auquel on a même attribué la forme P_2O, n'est pas autre chose, d'après mes nombreuses recherches, que du phosphore amorphe, plus ou moins divisé. J'espère pouvoir donner bientôt le détail de mes expériences.

RECHERCHES SUR LE DIDYME ET SUR SES PRINCIPALES COMBINAISONS;

Par M. C. MARIGNAC.

Depuis la découverte faite par M. Mosander, en 1841, du didyme dans la cérite, il n'a paru aucun travail important, à ma connaissance du moins, sur les composés formés par ce métal, et les notions que nous possédons sur ce sujet se bornent presque aux détails très-brefs donnés par l'auteur de cette intéressante découverte. M. H. Watts a publié (1), en 1849, une Notice sur la séparation du cérium du lanthane et du didyme; mais il n'indique qu'en passant les caractères de quelques composés didymiques, de l'oxyde en particulier. Dans un Mémoire publié à peu près à la même époque (2), sur les poids atomiques de ces métaux, je me suis aussi occupé de leur séparation, et j'ai décrit les formes cristallines du sulfate didymique. Mais presque tous les autres composés n'ont point été décrits.

J'ai pensé qu'il y aurait de l'intérêt à en faire l'étude, surtout en examinant comparativement les composés cor-

(1) *Quat. Journal of the Chemic Society of London,* tome II, page 140.
(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXVII, page 209.

respondants du lanthane, qui, bien que mieux connus, sont encore loin cependant de l'être d'une manière satisfaisante. Peut-être parviendra-t-on ainsi à découvrir une méthode qui permette de séparer les oxydes de ces deux métaux d'une manière moins imparfaite que celle qui est maintenant connue, et qui ne permet nullement d'en faire une séparation quantitative. Toutefois, je me suis attaché d'abord à l'examen des composés didymiques sur lesquels des connaissances positives manquaient complétement, et j'espère pouvoir revenir plus tard à celui des composés correspondants du lanthane, sur lesquels il règne encore de l'incertitude.

Même en me bornant à cette première partie, mon travail est loin d'être complet : il n'embrasse encore que quelques-uns des composés les plus importants ; mais la difficulté de me procurer l'oxyde didymique en quantité suffisante, a rendu ces recherches extrêmement longues, en me forçant à n'étudier ces composés que successivement, attendant pour en préparer un nouveau, d'en avoir terminé avec le précédent, afin d'en pouvoir retirer l'oxyde.

Bien que j'aie dû faire, pour ces recherches, de nouvelles extractions des oxydes contenus dans la cérite, je n'ai rien d'important à ajouter à ce que j'ai dit sur ce sujet dans le Mémoire cité plus haut. Seulement, j'ai trouvé qu'il y avait toujours de l'avantage, avant que de procéder à la séparation des sulfates de lanthane et de didyme par cristallisation, à opérer une première séparation, très-imparfaite, il est vrai, de leurs oxydes, en les dissolvant dans un assez grand excès d'acide azotique, et en déterminant plusieurs précipités successifs, dans cette dissolution acide, par l'addition d'acide oxalique. Les premiers précipités sont beaucoup plus colorés en rose et plus riches en didyme que les derniers, et la séparation des sulfates par cristallisation s'exécute bien plus rapidement lorsque l'un des oxydes est déjà en grand excès par rapport à l'autre.

Je dois d'abord revenir sur la détermination du poids atomique du didyme, et rappeler le procédé par lequel j'avais cru pouvoir le fixer par l'analyse du sulfate didymique. Un poids déterminé de ce sulfate bien desséché, était mêlé avec la dissolution d'un poids également connu de chlorure de barium, fort peu supérieur à celui qui eût été nécessaire pour sa décomposition exacte. Le précipité de sulfate de baryte était recueilli, lavé, calciné et pesé avec les précautions ordinaires. La dissolution et les eaux de lavage étaient concentrées, puis on déterminait par l'acide sulfurique la petite quantité de baryte qu'elles contenaient en excès. Ce second précipité de sulfate de baryte, d'un poids très-faible et d'un lavage très-facile, permettait de calculer le poids du chlorure de barium employé en excès, et, par conséquent, le poids de celui qui avait été employé pour la décomposition exacte du sulfate didymique. J'avais pensé éviter, ou diminuer ainsi l'erreur provenant de ce que le premier précipité de sulfate barytique retient toujours de l'oxyde didymique, quelque prolongés qu'aient été les lavages.

Des essais que j'ai tentés, depuis cette époque, pour appliquer la même méthode à la détermination des équivalents de quelques autres oxydes, m'ont conduit à des résultats tellement inadmissibles, que j'ai dû reconnaître qu'elle est loin de pouvoir être considérée comme exacte, et il ne m'a pas été difficile d'en découvrir la cause : elle tient à ce que, le plus souvent, dans la précipitation réciproque d'un sulfate par le chlorure de barium, le sulfate de baryte qui se précipite, *même en présence d'un excès de chlorure de barium,* entraîne avec lui une proportion très-sensible du sulfate soluble, et le retient malgré les lavages.

J'avais bien constaté, jadis, la présence de l'oxyde didymique dans ce précipité, et mentionné ce fait, que le poids du sulfate de baryte obtenu était toujours supérieur à celui que le calcul indiquait comme correspondant au poids du

chlorure de barium employé ; mais je n'avais pas pensé que ce pût être du sulfate didymique qui demeurait dans ce sel après l'ébullition de la liqueur renfermant un excès de chlorure de barium. C'est cependant ce que j'ai pu vérifier en faisant bouillir pendant longtemps, avec de l'acide azotique, ce sulfate de baryte après sa calcination.

Il résulte de là que, par la méthode que j'avais suivie, j'avais bien le poids exact du chlorure de barium employé pour la précipitation, mais non celui du sulfate didymique, car il aurait fallu retrancher du poids de ce dernier sel, celui qui avait été entraîné par le sulfate de baryte. On peut, à la rigueur, introduire dans le calcul des résultats une correction qui élimine cette erreur, si l'on suppose que l'excès de poids du sulfate de baryte obtenu, comparé au poids du chlorure de barium employé, représente exactement le poids du sulfate didymique entraîné. Bien que l'on ne puisse compter sur l'exactitude absolue de cette correction, j'ai été curieux de l'introduire dans les résultats des quatre expériences rapportées dans mon premier Mémoire, et il est à remarquer qu'elle rend les résultats de ces expériences beaucoup plus concordants entre eux qu'ils ne le paraissaient d'abord. Je trouve, en effet, pour l'équivalent du sulfate didymique (1) :

	Anciens résultats.	Résultats corrigés.
	1210,4	1197,4
	1206,9	1201,5
	1218,7	1201,5
	1219,9	1197,0
Moyenne...	1214,0	1199,4

(1) La même cause d'erreur doit affecter mes déterminations des équivalents du cérium et du lanthane qui, selon toute apparence, sont trop élevés. Quelques essais m'ont prouvé qu'ils doivent, en effet, être réduits, et que probablement ils ne s'éloignent guère du nombre 575, qui a été admis comme exprimant l'équivalent du cérium avant les découvertes de M. Mosander.

J'ai dû chercher à contrôler ces résultats par d'autres méthodes.

Le sulfate didymique peut encore être employé dans ce but, en cherchant à doser, non plus l'acide sulfurique, mais bien l'oxyde didymique. Le dosage, en effet, peut être exécuté avec une assez grande exactitude, en précipitant cet oxyde par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate didymique est tout à fait insoluble dans une liqueur neutre; il se lave facilement et ne retient pas d'acide sulfurique. Pour le convertir en oxyde didymique, il suffit, après l'avoir grillé, de le calciner assez fortement pour décomposer le suroxyde, qui se forme toujours à une température peu élevée. On peut y parvenir au moyen d'une très-forte lampe à alcool à double courant; mais il est plus sûr, cependant, de chauffer encore dans un fourneau de calcination. Du reste, on est certain d'avoir atteint une température suffisante quand l'oxyde didymique est parfaitement blanc.

Cette méthode m'a donné les résultats suivants :

Sulfate.	Oxyde.	100e	Équivalent de l'oxyde.
2,207	1,285 =	58,22	696,8
3,094	1,802 =	58,24	697,4
3,071	1,790 =	58,29	698,7
3,418	1,993 =	58,31	699,3
2,402	1,400 =	58,29	698,6
	Moyenne...	58,27	698,2

J'ai cherché à parvenir au même but par l'analyse du chlorure didymique; mais ce procédé, si commode pour quelques métaux, rencontre ici une difficulté qui diminue un peu son exactitude. Je n'ai pu réussir, en effet, à préparer un chlorure anhydre soluble dans l'eau sans résidu. Une dissolution de chlorure neutre perd, par l'évaporation à siccité, une très-grande quantité d'acide chlorhydrique; le chlorure sec, traité par l'eau, laisse un abondant résidu insoluble, cristallin, blanc, qui paraît être un oxychlo-

rure. On peut recueillir, il est vrai, ce résidu sur un filtre, pour en déduire le poids du chlorure soumis à l'analyse; mais il est douteux qu'on obtienne ainsi un résultat parfaitement exact. En effet, après dessiccation à 100 degrés, ce résidu contient encore de l'eau qui n'existait pas primitivement dans ce composé pendant la fusion du chlorure, et si on le calcine, il est possible qu'il éprouve une décomposition partielle. On peut, il est vrai, diminuer beaucoup la proportion de cet oxychlorure, soit en desséchant et fondant le chlorure dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux, soit en le fondant dans un creuset de platine après l'avoir mêlé avec du sel ammoniac bien pur. Mais, malgré ces précautions, j'ai toujours eu, en le redissolvant dans l'eau, un résidu d'oxychlorure très-sensible.

Par suite de cette circonstance, je n'ai pas fait entrer dans le calcul de l'équivalent le poids du chlorure soumis à l'analyse. Ayant précipité le chlore par l'azotate d'argent, l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique, puis l'oxyde didymique par l'oxalate d'ammoniaque, la comparaison des poids du chlorure d'argent et de l'oxyde didymique m'a donné l'équivalent de ce dernier. Voici les nombres que j'ai obtenus :

	I.	II.	III.
Poids du chlor. didym. fondu.	6,023	2,946	3,538
Résidu insoluble calciné.....	0,139	0,030	0,151
Chlorure analysé	5,884	2,916	3,387
Chlorure d'argent..........	10,058	5,029	5,844
Oxyde didymique..........	3,946	1,960	2,276
Équival. de l'oxyde didym...	703,5	698,9	698,3

Le nombre moyen déduit de ces analyses serait 700,2; il s'accorde assez bien avec celui qu'indiquent les analyses du sulfate. En conséquence, j'adopterai le nombre 700 comme exprimant, au moins d'une manière fort approchée, l'équivalent de l'oxyde didymique; le nombre 600, par suite, exprimera celui du didyme.

En calculant d'après ce nombre le poids du didyme, on trouve, pour résultats des analyses précédentes rapportées à 100 parties de chlorure :

		Calculé.	Trouvé.		
Chlore....	443,2	42,48	42,25	42,62	42,63
Didyme...	600,0	57,52	57,48	57,61	57,59
	1043,2	100,00	99,73	100,23	100,22

Je passe maintenant à l'étude des propriétés du didyme et de quelques-uns de ses composés.

Didyme.

J'ai préparé ce métal en chauffant, dans un tube de porcelaine fermé par une de ses extrémités, du potassium avec un excès de chlorure didymique; celui-ci avait été préalablement fondu avec du sel ammoniac. La matière était scoriacée plutôt que fondue, bien que la calcination eût été assez forte; traitée par l'eau froide, elle a laissé dissoudre du chlorure de potassium et du chlorure de didyme; il est resté une matière pulvérulente, grisâtre, d'où se dégageaient continuellement des bulles d'hydrogène. Il était facile d'y reconnaître un mélange d'une poudre grise métallique, et d'une poudre cristalline d'un blanc grisâtre, probablement d'oxychlorure didymique. Je n'ai pas réussi à enlever cette dernière par lévigation, de manière à purifier la poudre métallique au point d'en pouvoir prendre la densité. En la projetant dans la flamme d'une lampe à alcool, chaque parcelle métallique produit une vive étincelle, analogue à celles qui accompagnent la combustion du fer dans l'oxygène.

Dans un de ces essais j'ai trouvé, au milieu de cette masse pulvérulente, deux petites grenailles métalliques, qui avaient probablement fondu à l'instant de la réaction du potassium sur le chlorure didymique; leur couleur était d'un gris de fer, avec un éclat assez vif dans la cassure,

mais se ternissaient bientôt; elles s'aplatissaient un peu sous le marteau, mais se brisaient ensuite en fragments. Ayant chauffé un de ces fragments au chalumeau, sur un charbon, je n'ai pas réussi à le fondre; mais, au bout de peu de temps, il s'est converti en une masse friable d'oxyde, sans avoir offert aucun phénomène de combustion particulier. Au contact de l'eau, ces fragments métalliques n'ont pas paru la décomposer sensiblement à froid; cependant le lendemain ils s'étaient convertis en une masse floconneuse d'oxyde, peut-être par l'influence de l'oxygène atmosphérique.

Il paraît résulter de là, que le didyme peut décomposer l'eau à froid quand il est à l'état pulvérulent, mais non lorsqu'il a été fondu. En tout cas, l'addition d'un acide détermine immédiatement un vif dégagement d'hydrogène.

Oxyde didymique.

Il ne paraît exister qu'un seul oxyde jouant le rôle de base; en effet, le suroxyde, dont je parlerai tout à l'heure, ne se dissout dans les acides qu'en perdant de l'oxygène.

On obtient facilement cet oxyde par la calcination de l'azotate, de l'oxalate, du carbonate ou de l'hydrate précipité par les alcalis caustiques. Il n'est brun que lorsqu'il est encore en partie à l'état de suroxyde; par une forte calcination, il devient tout à fait blanc. L'hydrogène est sans action sur lui au rouge, et n'altère point sa blancheur. Une fois qu'il a été amené par la calcination à l'état de protoxyde, il ne se suroxyde pas et ne se brunit pas par une calcination modérée au contact de l'air, ni même par la fusion avec du nitre; mais si l'on y ajoute de l'acide nitrique, et que l'on calcine de nouveau modérément, il prend une couleur brune foncée, qui disparaît par une calcination plus forte.

C'est une base très-énergique, bien qu'un peu inférieure, sous ce rapport, à l'oxyde lanthanique; même après une

très-forte calcination, il se dissout avec la plus grande facilité dans les acides les plus étendus, avec une élévation de température considérable, et sans dégager aucun gaz. Il se dissout aussi dans les sels ammoniacaux, à l'aide de l'ébullition, en en chassant l'ammoniaque. Il attire assez rapidement l'acide carbonique de l'air. L'eau le convertit peu à peu en hydrate, à l'aide de la chaleur : toutefois, la conversion n'est complète qu'au bout de deux ou trois jours.

L'hydrate d'oxyde didymique, précipité d'une dissolution de chlorure par l'ammoniaque ou la potasse, est gélatineux et ressemble à de l'alumine, mais avec une teinte rose très-pâle. Il est à peu près impossible de le laver suffisamment pour qu'il ne retienne pas un peu de chlore, mais en trop petite quantité cependant pour qu'on puisse le regarder comme un sel basique. Il se contracte beaucoup par la dessiccation, et devient d'un gris rose. Après avoir été desséché d'abord dans le vide, puis dans une étuve à 100 degrés, il a perdu, par une forte calcination, 15 pour 100 de son poids. C'est évidemment un hydrate à 1 équivalent d'eau :

DiO.........	700,0	86,15
HO	112,5	13,85
	812,5	100,00

Il avait probablement absorbé un peu d'acide carbonique pendant sa dessiccation.

Les sels didymiques sont généralement colorés d'une teinte rose pure comme le sulfate, ou un peu violacée comme l'azotate en dissolution concentrée. Les alcalis caustiques en précipitent l'hydrate gélatineux; les carbonates et bicarbonates alcalins précipitent le carbonate didymique complétement insoluble dans un excès de ces réactifs; l'hydrosulfate d'ammoniaque y détermine également un précipité d'hydrate. Le carbonate de baryte précipite lentement, mais complétement, l'oxyde didymique de ses sels, même

à froid ; l'oxalate d'ammoniaque le précipite aussi complétement d'une dissolution neutre ; l'acide oxalique lui-même le précipite presque en totalité, si la dissolution ne contient pas un grand excès d'un acide fort. Les sulfates de potasse, de soude et d'ammoniaque forment immédiatement, dans des dissolutions concentrées, et au bout de quelque temps dans des liqueurs étendues, des précipités de sulfates doubles, d'un blanc rosé, peu solubles dans l'eau, moins encore dans un excès de ces réactifs, sans y être cependant tout à fait insolubles : le sulfate didymo-sodique est le moins soluble des trois. Les acides phosphorique et arsénique y déterminent, à l'aide de l'ébullition, des précipités peu solubles dans les acides.

Au chalumeau, l'oxyde didymique communique au borax et au sel de phosphore une teinte rose très-pâle, comme celle produite par une très-petite quantité d'oxyde de manganèse. Il ne colore point le carbonate de soude.

Suroxyde didymique.

Lorsque l'oxyde didymique n'a pas été très-fortement calciné, il offre une couleur d'un brun rougeâtre plus ou moins foncée. Il est alors à l'état de suroxyde, ne se dissout dans les acides oxygénés qu'en perdant de l'oxygène, et dans l'acide chlorhydrique qu'en dégageant du chlore. Du reste, il se dissout encore à cet état dans les acides les plus étendus, attire l'acide carbonique de l'air et chasse l'ammoniaque de ses sels comme le protoxyde. Il se convertit aussi à la longue en hydrate par l'ébullition avec l'eau ; mais c'est à peine si, au bout de quelques heures, la modification devient sensible.

On peut l'obtenir en grillant l'oxalate ou le carbonate didymique ; mais il retient toujours alors de l'acide carbonique, le carbonate exigeant une assez forte calcination pour sa décomposition complète. Il est plus commode de le préparer par la calcination de l'azotate.

Le dosage de l'oxygène en excès par la calcination n'est pas un procédé d'analyse exact; il en indique toujours une quantité trop considérable, soit que le suroxyde ait pu absorber de l'acide carbonique, soit qu'il retienne quelques traces d'acide azotique, car l'azotate exige aussi une assez forte chaleur pour sa décomposition totale. J'ai déterminé cet excès d'oxygène en dissolvant ce suroxyde dans un mélange d'acide sulfureux, d'acide chlorhydrique et de chlorure de barium, et pesant le sulfate de baryte formé. La proportion d'oxygène en excès, dans 100 parties de ce suroxyde provenant de diverses préparations, a été de 0,32, 0,49, 0,53, 0,51; elle a atteint une fois 0,88 pour 100, mais dans un suroxyde provenant d'un azotate calciné seulement au rouge naissant, et qui renfermait certainement encore quelques traces d'acide azotique, qui ont pu oxyder l'acide sulfureux. Il serait inutile de chercher à assigner une formule à un suroxyde dans lequel l'excès d'oxygène est si faible, et ne représente guère que 1 équivalent pour 28 équivalents de protoxyde. Doit-on le considérer comme un mélange de protoxyde avec un suroxyde à composition définie? Je n'ai trouvé aucun moyen d'éclaircir cette question. Le suroxyde s'attaque si facilement par les acides étendus, que, lorsqu'il est mêlé de carbonate, c'est celui-ci qui se dissout le dernier.

Sulfure didymique.

Si l'on calcine l'acide didymique avec du carbonate de soude et du soufre en excès, et si l'on reprend par l'eau la masse fondue, il reste un résidu insoluble d'un blanc grisâtre qui, après dessiccation dans le vide, ne perd rien de son poids par la calcination dans un courant d'hydrogène.

Il se dissout sans laisser de résidu dans l'acide chlorhydrique étendu, avec un faible dégagement d'hydrogène sulfuré. Il paraît s'attaquer plus lentement que l'oxyde didymique, et ne semble point être séparé par ce traitement en

deux parties qui ne se dissoudraient que successivement.

Son analyse montre que ce n'est pas un sulfure, mais un oxysulfure composé de 1 équivalent de sulfure pour 2 d'oxyde :

		Calculé.	Trouvé.	
3 Di	1800	81,82	80,58	»
2 O......	200	9,09	»	»
S	200	9,09	9,39	8,50
	2200	100,00		

Le sulfure didymique pur ne se formant pas dans ces conditions, j'ai essayé la méthode que M. Mosander avait employée pour la préparation du sulfure de lanthane, et par laquelle M. Fremy a obtenu récemment un grand nombre de sulfures des métaux terreux. J'ai fait passer de la vapeur de sulfure de carbone, entraînée par un courant d'hydrogène, sur l'oxyde didymique chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Cette méthode a parfaitement réussi.

Le sulfure didymique ainsi préparé n'avait point fondu; il était pulvérulent, d'un vert brunâtre clair. Humecté d'eau, il exhale une odeur d'hydrogène sulfuré, sans cependant dégager des bulles de ce gaz quand on le recouvre d'eau; il ne s'y dissout point. Les acides, même très-étendus d'eau, le décomposent en dégageant de l'acide sulfhydrique. Chauffé sur une lame de platine, il entre en ignition comme le protoxyde d'étain, et se convertit en oxyde mêlé de sous-sulfate.

La composition de ce sulfure résulte de l'expérience suivante : 2,742 d'oxyde didymique, contenant 0,392 d'oxygène, ont produit 3,124 de sulfure. Les 0,392 d'oxygène ont donc été remplacés par 0,774 de soufre; la formule

DiS

exigerait 0,784, ce qui s'accorde bien avec l'expérience.

Chlorure didymique.

La dissolution de l'oxyde didymique dans l'acide chlorhydrique est colorée en rose pur. Lorsqu'elle est suffisamment concentrée par la chaleur, elle laisse déposer par le refroidissement des cristaux roses, quelquefois assez gros, de chlorure hydraté. Ces cristaux sont déliquescents, ce qui rend difficile la détermination exacte de leur forme. Ce sont des prismes rhomboïdaux de 78 degrés, avec une base oblique inclinée de 92 degrés sur les faces du prisme, et modifiés par un biseau placé sur les angles obtus des bases, dont les faces forment entre elles un angle de 67 degrés, et sont inclinées par conséquent de 123 $\frac{1}{2}$ degrés sur le plan de la base.

Ce chlorure est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution ne peut être évaporée à siccité sans qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique ; en reprenant par l'eau, une partie du chlorure se dissout, mais il reste un résidu insoluble, blanc, qui est un oxychlorure.

L'analyse du chlorure cristallisé peut se faire approximativement en dosant l'eau par la calcination avec du sel ammoniac ; il ne se forme alors qu'une faible quantité d'oxychlorure. La détermination du chlore par l'azotate d'argent donne plus d'exactitude.

4,299	ont perdu	1,353 = 31,47	pour 100	Moyenne. 31,78
6,540	»	2,073 = 31,70	»	
5,215	»	1,677 = 32,16	»	

1gr,495 de matière ont produit 1,796 de chlorure d'argent, soit 0,444 de chlore et 0,702 d'oxyde didymique, correspondant à 0,602 de didyme.

Ces résultats conduisent à la formule

$$\text{Di Cl} + 4\,\text{HO}.$$

		Calculé.	Trouvé.
Di.........	600,0	40,18	40,25
Cl.........	443,3	29,68	29,70
4 HO.......	450,0	30,14	31,78
	1493,3	100,00	

Les analyses du chlorure anhydre ont été rapportées au commencement de ce Mémoire.

J'ai essayé d'analyser l'oxychlorure insoluble qui se forme par l'évaporation à siccité du chlorure, mais je n'ai pas obtenu des résultats constants. Après qu'il a été desséché dans le vide, il ne perd pas d'eau à 100 degrés; mais, par la calcination, il perd 10 à 11 pour 100 de son poids. Une calcination prolongée au contact de l'air ne paraît pas en chasser le chlore; il ne se colore pas en brun. En le dissolvant dans l'acide azotique étendu à froid, et en dosant successivement le chlore et l'oxyde didymique, on a tous les éléments nécessaires pour déterminer sa composition, l'eau étant donnée par la perte. Sans donner les détails de ces analyses, j'en rapporte tous les résultats, ainsi que la composition calculée d'après la formule

$$DiCl, 2DiO + 3HO,$$

qui s'en rapproche assez :

		Calculé.	Trouvé.		
DiCl...	1043,3	37,52	35,60	31,48	36,62
2DiO...	1400,0	50,35	53,36	55,64	52,09
3HO....	337,5	12,13	11,04	12,88	11,29
	2780,8	100,00			

On voit que les produits de diverses préparations n'offrent pas exactement la même composition; peut-être renferment-ils une partie de l'oxyde à l'état de simple mélange. J'ai observé en outre que, lorsque cet oxychlorure est demeuré longtemps exposé à l'air, il se dissout dans les acides avec une effervescence qui prouve qu'il a absorbé de l'acide carbonique.

Azotate didymique.

Ce sel est excessivement soluble dans l'eau. Sa dissolution, d'un rose pur quand elle est étendue, prend par la concentration des reflets violacés. Une dissolution sirupeuse se

prend par le refroidissement en une masse cristalline, mais trop imprégnée d'eau mère, et trop déliquescente pour que j'aie pu déterminer la proportion d'eau de cristallisation.

Il perd difficilement son eau, et ne devient anhydre qu'en subissant la fusion ignée, au delà de 300 degrés. Si on l'a chauffé ainsi avec beaucoup de précaution, il n'a pas encore subi de décomposition, et peut encore se redissoudre entièrement dans l'eau. Il présente bien alors la composition d'un azotate neutre anhydre.

2gr,773 de matière ont laissé, après une forte calcination, 1,400 d'oxyde didymique.

		Calculé.	Trouvé.
Di O.........	700	50,91	50,48
Az O^5........	675	49,09	»
	1375	100,00	

L'azotate anhydre se dissout dans l'alcool à 96 pour 100, aussi bien que dans l'eau; on peut même ajouter beaucoup d'éther à cette dissolution sans qu'elle se trouble. Cependant il ne se dissout pas dans l'éther seul.

Si, après l'avoir fondu, on élève encore la température, l'azotate se décompose en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide hypoazotique. Bientôt, il devient pâteux, se boursoufle, et laisse une masse blanche, poreuse et légère, qui se convertit plus tard en suroxyde brun.

Si l'on traite la matière par l'eau, lorsqu'elle n'a subi qu'un commencement de décomposition, il se dissout de l'azotate neutre, et il reste un résidu insoluble d'un blanc rosé. Ce résidu contient de l'acide azotique sans acide azoteux, comme il est facile de s'en assurer en le traitant par l'acide sulfurique.

Pour l'analyser, on peut déterminer l'oxyde didymique par la calcination, et l'acide azotique en le dissolvant à froid dans l'acide sulfurique étendu, et faisant bouillir avec du carbonate de baryte jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'oxyde

didymique en dissolution. Le dosage de la baryte, dans la liqueur filtrée, permet de calculer la proportion d'acide azotique.

Les résultats que j'ai obtenus s'accordent assez bien avec la formule

$$AzO^5, 4DiO + 5HO.$$

		Calculé.	Trouvé.	
4 DiO......	2800,0	69,35	68,75	71,20
AzO^5.....	675,0	16,72	17,69	15,91
5HO.......	562,5	13,93	»	»
	4037,5	100,00		

Il est fort possible que ce produit soit un mélange d'un sous-azotate et d'oxyde ou d'hydrate didymique. Les deux analyses indiquées se rapportent à deux produits de préparation différentes, desséchés à 100 degrés.

Phosphate didymique.

Une dissolution concentrée d'acide phosphorique ne précipite pas immédiatement une dissolution concentrée d'azotate didymique; mais, au bout d'une heure ou deux, il s'y forme un précipité blanc pulvérulent. L'addition d'une grande quantité d'eau détermine immédiatement ce précipité; l'ébullition de la liqueur rend aussi sa formation plus rapide. La majeure partie de l'oxyde didymique finit par être entraînée dans ce précipité. Il est insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans les acides étendus, mais se dissout bien dans les acides forts et concentrés.

Après avoir été desséché dans le vide, il perd par calcination 7,02 pour 100 d'eau. Pour déterminer les proportions relatives d'oxyde didymique et d'acide phosphorique, j'ai fondu, avec du carbonate de soude, le phosphate calciné et pulvérisé avec soin. La décomposition n'a pas été totale. Après avoir traité la masse fondue par l'eau, l'oxyde didymique a été calciné et pesé, puis redissous dans l'acide

azotique concentré, la dissolution a été évaporée à siccité à 100 degrés, et, à plusieurs reprises, j'ai ajouté de l'eau et desséché de nouveau. Enfin, en reprenant par l'eau et filtrant, il est resté du phosphate insoluble dont le poids a été retranché, soit de celui du phosphate soumis à l'analyse, soit de celui de l'oxyde didymique.

1gr,327 de phosphate calciné avaient laissé 0,994 d'oxyde, dont j'ai retiré 0,210 de phosphate; donc 1,117 de phosphate renfermaient 0,784 d'oxyde didymique, soit 70,19 pour 100.

Il résulte de là que ce phosphate est basique, bien que formé dans des liqueurs fort acides :

		Calculé.	Trouvé.
PhO^5........	887,5	29,71	»
3 DiO.......	2100,0	70,29	70,19
	2987,5	100,00	

Le phosphate desséché dans le vide renferme, en outre, 2 équivalents d'eau :

PhO^5, 3 DiO...	2987,5	93,00	»
2 HO.........	225,0	7,00	7,02
	3212,5	100,00	

Il ne perd pas cette eau à 100 degrés.

Arséniate didymique.

L'acide arsénique ne précipite pas à froid les dissolutions des sels didymiques, même après un temps assez long. Mais, si l'on porte la liqueur à l'ébullition, il s'y forme un abondant précipité, et il reste fort peu d'oxyde didymique en dissolution. L'arséniate neutre de potasse précipite immédiatement à froid les sels didymiques.

L'arséniate, préparé par ces deux procédés, présente la même composition. Seulement, quand il s'est précipité par l'ébullition, il est pulvérulent, et le demeure par la dessic-

cation; précipité à froid, il est un peu gélatineux, et conserve, après dessiccation, une certaine transparence et une couleur rose. Il est peu soluble dans les acides étendus.

Après qu'il a été desséché dans le vide, il ne perd pas d'eau à 100 degrés, mais seulement par calcination; mais on ne peut en déterminer ainsi exactement la proportion. En effet, après que l'eau est chassée, le sel se décompose peu à peu par le grillage, et perd continuellement de son poids. Pour obtenir le dosage exact de l'eau, il suffit de le calciner après y avoir ajouté un poids déterminé d'oxyde de plomb. Le reste de l'analyse n'offre pas de difficulté. L'arséniate sec est dissous dans l'acide chlorhydrique; on le fait bouillir avec du sulfite d'ammoniaque pour transformer l'acide arsénique en acide arsénieux, et l'on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est neutralisée par l'ammoniaque, et précipitée par l'oxalate ammonique. Je me suis contenté de déterminer exactement l'oxyde didymique, ayant aussi le dosage de l'eau. J'ai eu soin, dans tous les cas, de redissoudre l'oxyde, après l'avoir pesé, dans l'acide chlorhydrique, et d'y faire passer de nouveau de l'hydrogène sulfuré pour être sûr qu'il ne retenait pas d'arsenic.

Les résultats de ces analyses m'ayant conduit à une formule un peu anormale,

$$2\,AsO^5,\ 5\,DiO,\ 2\,HO,$$

je les ai répétées sur des arséniates préparés dans des conditions très-variées, soit avec des liqueurs neutres, soit avec des dissolutions fort acides, et j'ai toujours été ramené aux mêmes nombres:

		Calculé.	Trouvé.				
$2\,AsO^5$.	2875	43,56	»	»	»	»	»
$5\,DiO$.	3500	53,03	52,94	53,34	54,04	53,98	53,50
$2\,HO$..	225	3,41	4,32	3,86	3,88	»	»
	6600	100,00					

Carbonate didymique.

Les carbonates et les bicarbonates alcalins produisent, dans les sels didymiques, des précipités très-volumineux d'un blanc rosé, complétement insolubles dans un excès de ces réactifs, et qui ne m'ont jamais paru prendre, même après un séjour prolongé dans le liquide où ils se sont formés, l'aspect nacré et lamellaire des carbonates de cérium et de lanthane.

J'ai analysé un carbonate préparé à froid, au moyen de bicarbonate d'ammoniaque et de l'azotate didymique, et desséché dans le vide. L'oxyde didymique a été déterminé par la calcination, l'acide carbonique, par la perte de poids en le chassant par l'acide sulfurique, dans un appareil pesé, et l'eau par différence. C'était un carbonate neutre avec 2 équivalents d'eau, Di O, $CO^2 + 2HO$:

		Calculé.	Trouvé.
Di O	700	58,33	58,39
CO^2.	275	22,92	22,95
2 HO.	225	18,75	»
	1200	100,00	

Ce sel perd, à 100 degrés, 14,36 pour 100 de son poids; ce qui correspond à 1 $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau. Mais l'analyse du sel, ainsi desséché, prouve qu'il s'est dégagé aussi un peu d'acide carbonique :

		Calculé.	Trouvé.
Di O	700,00	67,88	68,46
CO^2.	275,00	26,66	25,63
$\frac{1}{2}$ HO.	56,25	5,46	»
	1031,25	100,00	

Il ne semble pas, d'après cela, qu'on puisse obtenir, par la dessiccation complète de ce sel, le carbonate neutre anhydre.

Sulfite didymique.

L'oxyde didymique fortement calciné, mis en suspension dans l'eau, est facilement dissous par un courant d'acide sulfureux. La dissolution est d'un rose pur. Dès qu'on la chauffe, elle se trouble abondamment, en formant un précipité très-léger et volumineux, qui se redissout par le refroidissement de la liqueur. Mais, si on la porte à l'ébullition, de manière à chasser l'excès d'acide sulfureux, le précipité devient pulvérulent, d'un blanc rosé, et ne se redissout plus par le refroidissement. La liqueur ne retient plus que des traces d'oxyde didymique dues à la formation d'un peu d'acide sulfurique, car le sulfite paraît tout à fait insoluble.

Mis en suspension dans l'eau, et traité par un courant de chlore, il se dissout facilement et se change en sulfate; il est facile de s'assurer, en évaporant la liqueur à siccité, qu'il reste du sulfate neutre pur. Par calcination, il dégage de l'acide sulfureux, et se change en oxyde mêlé d'un peu de sous-sulfate. Desséché dans le vide, il renferme 2 équivalents d'eau, comme le carbonate.

1gr,130 de matière ont donné, après oxydation par le chlore dans l'eau, 1,307 de sulfate de baryte et 0,603 d'oxyde didymique.

		Calculé.	Trouvé.
DiO	700	52,83	53,36
SO^2	400	30,19	30,42
2HO	225	16,98	»
	1325	100,00	

Sulfate didymique.

Je ne reviendrai pas sur l'analyse du sel anhydre, puisque j'en ai parlé au commencement de cette Notice.

Dans mon précédent Mémoire, j'ai décrit en détail la forme cristalline du sulfate hydraté, qui appartient au prisme rhomboïdal oblique. J'ai indiqué alors, comme une

anomalie, l'incompatibilité complète de cette forme avec celle du sulfate lanthanique. Ce dernier sel renferme exactement 3 équivalents d'eau de cristallisation, et j'admettais, d'après un dosage approximatif, et dont j'attribuais l'écart à quelque cause accidentelle, que la même proportion d'eau existait dans le sulfate didymique. Depuis lors j'ai voulu vérifier ce fait, et la constance de l'écart que j'avais déjà une fois observé, m'a forcé de reconnaître qu'il n'y a pas, sous ce rapport, une analogie complète entre ces deux sels, et que la proportion d'eau, dans le sulfate didymique, ne correspond pas à une formule simple; il y a, en effet, $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau de moins que dans le sulfate lanthanique. Ce fait m'a paru assez extraordinaire pour que j'aie cherché à m'en assurer par tous les moyens, mais il ne peut me rester aucun doute à cet égard. Rien de plus facile, en effet, que la détermination de l'eau, puisque le sel la perd complétement avant 200 degrés; et qu'il peut ensuite être chauffé au rouge sans éprouver la moindre altération. D'ailleurs ses cristaux ne sont nullement efflorescents; ils ne perdent rien de leur poids dans le vide à la température ordinaire. Plusieurs fois j'ai fait cristalliser ce sel à une basse température, ne dépassant pas 11 à 12 degrés, pour éviter tout mélange avec le sulfate à 2 équivalents d'eau qui se forme à une température élevée; j'ai aussi trié avec le plus grand soin les cristaux choisis pour ce dosage de l'eau. Toujours le résultat a été le même :

2,025	ont perdu	0,410	d'eau,	soit	20,25	pour 100.
2,1164	»	0,425	»		20,08	»
0,3038	»	0,0611	»		20,11	»
6,249	»	1,266	»		20,26	»
3,893	»	0,799	»		20,53	»
3,847	»	0,776	»		20,17	»
4,280	»	0,862	»		20,14	»
4,256	»	0,853	»		20,04	»
		Moyenne.......			20,20	

		Calculé.
$3(SO^3, Di O)$.......	3600	80
$8 HO$.............	900	20
	4500	100

La formule

$$SO^3, Di O + 3 HO$$

exigerait 21,95 pour 100 d'eau.

Une dissolution de ce sulfate dépose, par la chaleur, et surtout à l'ébullition, un précipité cristallin qui ne renferme que 2 équivalents d'eau :

2^{gr},568 de matière ont perdu 0,379 d'eau, soit 14,76 p. 100.

$SO^3, Di O$........	1200	84,21
$2 HO$..........	225	15,79
	1425	100,00

La séparation du lanthane et du didyme reposant sur les différences de solubilité de leurs sulfates, j'ai cherché à déterminer cette solubilité avec quelque exactitude pour le sulfate didymique. On obtient des résultats assez différents, suivant que l'on dissout le sel anhydre ou l'un de ses hydrates, comme on peut en juger par le tableau suivant, bien que les expériences n'aient pas été faites exactement aux mêmes températures. J'ai toujours commencé par faire dissoudre le sel dans l'eau froide jusqu'à saturation, puis maintenu la température stationnaire à des degrés de plus en plus élevés, et chaque fois pendant six à huit heures au moins; puis je pesais une portion de la dissolution que j'évaporais à siccité, et je calcinais le résidu au rouge sombre. Les nombres indiqués dans ce tableau indiquent toujours la proportion de sulfate anhydre pour 100 parties d'eau, libre ou combinée, existant dans la dissolution :

Température.	Sulfate anhydre.	Sulfate hydraté à 2 équiv. d'eau.	Sulfate cristallisé à froid.
12°	43,1	»	»
14	39,3 (1)	»	»
18	25,8	16,4	»
19	»	»	11,7
25	20,6	»	»
38	13,0	»	»
40	»	»	8,8
50	11,0	»	6,5
100	»	»	1,7

J'ai observé de plus que le sulfate à 2 équivalents d'eau n'atteint son maximum de solubilité qu'au bout d'un temps fort long. Ainsi, à la température de 18 degrés, la proportion de ce sel dissoute pour 100 d'eau était de 13 après vingt-quatre heures, et de 16,4 après un second jour. Ayant concentré cette dissolution par l'évaporation dans le vide, jusqu'à ce que la plus grande partie du sel se fût séparée en cristaux, l'eau mère renfermait 34 parties de sulfate pour 100 d'eau. Ce sel paraît ainsi atteindre la solubilité du sulfate anhydre. Du reste, les cristaux qui s'étaient formés appartenaient à l'hydrate à $\frac{8}{3}$ d'équivalent d'eau.

Le sulfate didymique résiste bien au rouge sombre, mais au rouge-blanc il se décompose. Je n'ai pu parvenir au terme de sa décomposition sur la lampe à alcool. Ayant calciné du sulfate anhydre pendant une heure, dans un violent feu de charbon, j'ai trouvé qu'il avait perdu 28,03 pour 100 de son poids, soit 67,28 pour 100, ou presque exactement les deux tiers de la totalité de l'acide sulfurique qu'il renfermait. On obtient donc ainsi le sous-sulfate $SO^3, 3\,Di\,O$. C'est une poudre d'un blanc mat, complétement insoluble dans l'eau, soit à froid, soit à l'ébullition.

(1) Ce nombre doit être trop fort, la dissolution n'ayant été maintenue qu'une demi-heure à cette température.

Il ne se dissout que difficilement dans l'acide chlorhydrique étendu, même à l'aide de l'ébullition : il se dissout bien dans les acides concentrés.

Dans un autre essai, la calcination ayant été moins forte, la perte de poids ne fut que de 17,5 pour 100. Le produit, traité par l'eau, se partagea en sulfate neutre soluble et en sous-sulfate insoluble, précisément dans les rapports de poids indiqués par cette perte, ce qui prouve bien l'existence propre de ce sous-sulfate tribasique.

Sulfate didym-ammonique.

Lorsqu'on mêle deux dissolutions de sulfate didymique et de sulfate ammonique, il se forme, au bout d'un temps plus ou moins long, suivant leur degré de concentration, un précipité cristallin d'un rose pâle. Ce sulfate double se dissout dans dix-huit fois son poids d'eau; il est un peu moins soluble dans une dissolution saturée de sulfate ammonique. La calcination au rouge sombre le convertit en sulfate didymique. La détermination de ce sulfate, et celle de l'acide sulfurique total, permettent de calculer la composition du sel double :

$7^{gr},564$ de matière ont perdu par dessiccation à 100 degrés $0,946 = 12,51$ pour 100 d'eau.

$1^{gr},314$ de matière ont laissé après calcination $0,886 = 67,43$ pour 100 de sulfate didymique, contenant 28,09 d'acide sulfurique.

$1^{gr},414$ de matière ont donné 1,554 de sulfate de baryte, soit 37,71 pour 100 d'acide sulfurique.

Il y a donc $37,71 - 28,09 = 9,62$ d'acide sulfurique à l'état de sulfate d'ammoniaque, et, par conséquent, 6,25 d'ammoniaque.

Ainsi, on a pour la composition de ce sel :

				Oxygène.	Rapp.
Sulfate didymique..	67,43 =	Di O	39,34	5,62	3
		SO^3	28,09	16,86	9
Sulfate ammonique.	15,87 =	AzH^4O	6,25	1,92	1
		SO^3	9,62	5,77	3
Eau............	16,70 =	HO	12,51	11,12	6
		HO	4,19	3,73	2

Résultats qui conduisent à la formule

$$SO^3, AzH^4O + 3(SO^3, DiO) + 8HO,$$

d'après laquelle on a, pour la composition calculée :

$3(SO^3, DiO)$....	3600	67,61 =	3 Di O	39,44
			$3SO^3$	28,17
SO^3, AzH^4O.....	825	15,49 =	AzH^4O	6,10
			SO^3	9,39
8HO..........	900	16,90		
		100,00		

On voit, de plus, que sur les 8 équivalents d'eau, 6 sont chassés par la dessiccation à 100 degrés.

Un produit d'une autre préparation, pour laquelle j'avais mêlé les deux sels dans des proportions très-différentes, m'a donné des résultats analogues :

1gr,356 de matière ont perdu à 100 degrés 0,164 = 12,09 pour 100 d'eau.

1gr,650 de matière ont laissé 1,111, soit 67,33 pour 100 de sulfate didymique.

Enfin, pour m'assurer de la stabilité de ce sel double, j'en ai soumis une certaine quantité à des lavages suffisants pour en dissoudre plus de la moitié. Le reste a été analysé :

1gr,994 de matière ont donné 1,344 de sulfate didymique ou 67,40 pour 100.

1gr,906 de matière ont donné 2,103 de sulfate de baryte, ce qui correspond à 37,86 pour 100 d'acide sulfurique.

On voit que la composition était demeurée la même.

Sulfate didymo-sodique.

Le mélange du sulfate didymique et du sulfate sodique donne lieu, presque immédiatement, à un précipité pulvérulent, d'un blanc rosé, qui exige, pour se dissoudre, environ deux cents fois son poids d'eau; il est encore moins soluble dans une eau chargée de sulfate sodique; sa très-faible solubilité permet d'établir sa composition par synthèse. En effet, ayant mêlé les deux sels dans la proportion de 100 de sulfate didymique pour 37 de sulfate sodique, soit 2 équivalents du premier pour 1 du second, la liqueur éclaircie et décantée a produit encore un fort précipité par l'addition d'une nouvelle quantité de sulfate didymique. Ayant pris 25 de sulfate sodique pour 100 de sulfate didymique (1 équivalent pour 3), la liqueur éclaircie n'a plus donné de précipité sensible avec aucun de ces deux sels.

La composition de ce sel double est donc exprimée par la formule

$$SO^3, NaO + 3(SO^3, DiO);$$

elle a été confirmée par les analyses suivantes :

0gr,961 de matière ont donné 0,440 d'oxyde didymique.

1gr,811 de matière ont donné 2,416 de sulfate barytique.

1gr,895 de matière ont donné 2,492 de sulfate barytique et 0,867 d'oxyde didymique.

		Calculé.	Trouvé.	
3 DiO........	2100	46,78	45,78	45,75
NaO.........	389	8,67	»	»
4 SO³.......	2000	44,55	45,78	45,13
	4489	100,00		

La différence entre les résultats de l'analyse et le calcul provient sans doute, en partie, de ce que le sulfate de baryte entraîne de l'oxyde didymique, ce qui rend trop fort le dosage de l'acide sulfurique, et trop faible celui de l'oxyde didymique.

Le sel soumis à ces analyses avait été calciné; en effet, il renferme de l'eau, mais son dosage m'a donné des résultats variables, depuis 5 à 10 pour 100, sans doute parce que ce sel n'avait pas été toujours préparé dans les mêmes conditions de température.

Sulfate didymo-potassique.

En mêlant le sulfate didymique et le sulfate potassique, on obtient immédiatement, si les liqueurs sont un peu concentrées, et surtout si le dernier sel est en excès, un précipité blanc pulvérulent; puis il continue à se former lentement, en prenant une texture plus grenue et cristalline, et une couleur plus rose. Ce sel double est bien plus soluble que le composé sodique correspondant; il se dissout dans soixante-trois fois son poids d'eau. En cherchant à établir sa composition par synthèse, j'ai constaté qu'en mêlant 1 équivalent de sulfate de potasse à 2 équivalents de sulfate didymique, il reste un excès du premier sel en dissolution. Il paraît donc probable que le sel double qui tend le plus à se former, a une formule analogue au sel sodique

$$SO^3, KO + 3(SO^3, DiO).$$

Toutefois, les analyses faites sur les produits de diverses préparations n'ont pas donné des résultats constants; il paraît donc que ces deux sulfates peuvent se combiner en diverses proportions.

Un sel double, préparé en présence d'un excès de sulfate potassique, a donné, après un lavage assez long, 39 pour 100 d'oxyde didymique. Après l'avoir fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau, il en a donné 44,96 pour 100.

Un autre sel, qui renfermait d'abord 42 pour 100 d'oxyde didymique, en contenait aussi 44,9 pour 100 après l'ébullition avec de l'eau.

La formule indiquée ci-dessus exige 44,79 pour 100 d'oxyde didymique. Il paraît donc que c'est le composé le

plus stable, le seul probablement qui résiste aux lavages, et surtout à une ébullition prolongée avec l'eau.

Le sel non calciné renferme aussi de l'eau, et la quantité en a varié dans les produits de diverses préparations; mais dans les deux sels qui avaient subi une ébullition prolongée, la proportion d'eau a été de 4,93 et 4,66 pour 100, ce qui correspond à 2 équivalents d'eau. La formule

$$SO^3, KO + 3(SO^3, DiO) + 2HO$$

en exigerait en effet 4,57 pour 100.

Oxalate didymique.

Précipité dans des liqueurs neutres, il est pulvérulent et d'un blanc légèrement rosé; redissous à l'aide de la chaleur et d'un excès d'acide azotique ou chlorhydrique, il se sépare, par le refroidissement de la liqueur, à l'état grenu et cristallin, quelquefois même en petits cristaux roses, ayant la forme de prismes rectangulaires terminés par une pyramide à quatre faces placées sur les angles du prisme. Ce sel est complétement insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'acide oxalique et dans les acides minéraux très-étendus.

Séché à l'air, il laisse par grillage et calcination 44 à 45 pour 100 d'oxyde didymique, et perd environ 20 pour 100 d'eau à 100 degrés; mais la diminution de poids ne cesse qu'au bout de plusieurs jours. L'oxalate, séché à 100 degrés, a laissé 55,53 pour 100 d'oxyde didymique.

On peut conclure de là que ce sel renferme 4 équivalents d'eau, dont 3 sont chassés à 100 degrés :

DiO ...	700	43,75	DiO ...	700,0	55,45
C^2O^3 ...	450	28,12	C^2O^3 ...	450,0	35,64
4HO ...	450	28,13	HO	112,5	8,91
	1600	100,00		1262,5	100,00

Pendant toute la durée de ces recherches, j'ai été préoc-

cupé de l'idée que l'oxyde dont j'étudiais les combinaisons pouvait n'être point simple, mais un mélange de deux oxydes, dont l'un peut-être eût été celui de lanthane; j'ai donc porté toute mon attention sur les circonstances qui auraient pu confirmer cette supposition. Je n'ai cependant rencontré que deux faits qui peuvent, jusqu'à un certain point, corroborer ces doutes : l'un consiste dans la suroxydation de l'oxyde didymique, qui ne donne lieu qu'à un accroissement de poids à peine sensible; cette anomalie s'expliquerait mieux en supposant que cette suroxydation ne porte que sur un oxyde mélangé en petite quantité dans la masse.

L'autre fait est la proportion d'eau, assez anomale, contenue dans le sulfate didymique, qui pourrait faire supposer un mélange de deux sels à différents degrés d'hydratation; toutefois, cette supposition même est difficile à admettre pour des cristaux choisis, très-nets et bien formés.

D'un autre côté, j'ai tenté un grand nombre d'essais, par lesquels je devais espérer de mettre en évidence l'existence de deux oxydes différents, s'ils eussent été réellement contenus dans mon oxyde, et ils sont tous restés sans résultat. Ainsi, j'ai comparé attentivement la série des précipités successifs déterminés par l'ammoniaque dans une dissolution d'un sel didymique, celle des résidus insolubles obtenus en décomposant partiellement, par la chaleur, soit l'azotate, soit le chlorure, et reprenant par l'eau, un grand nombre de fois successivement, celle des dissolutions obtenues en traitant successivement, par des acides étendus, et en quantité chaque fois insuffisante pour les dissoudre complétement, soit l'oxyde ou le suroxyde didymique, soit le sulfure ou l'oxysulfure, et jamais je n'ai observé de différence entre les propriétés des produits obtenus au commencement ou à la fin de chacune de ces séries de traitements. L'action du chlore sur l'oxyde didymique en suspension dans l'eau, n'a donné également aucun résultat. L'hydrate

se dissout facilement, sans changer d'aspect jusqu'au bout, le suroxyde se dissout aussi, mais avec plus de lenteur : la partie qui se dissout la dernière ne diffère en rien de celle qui a été la première attaquée.

Ainsi, malgré les considérations signalées plus haut, je crois pouvoir admettre que mon oxyde didymique pouvait bien renfermer quelques traces d'oxyde lanthanique, que la cristallisation du sulfate n'avait pas complétement éliminées, mais qu'il était essentiellement composé d'un seul oxyde, dont les propriétés n'ont pas dû être sensiblement modifiées par ce mélange.

RECHERCHES SUR UNE NOUVELLE COMBINAISON SALINE DU COBALT;

Par M. Édouard SAINT-EVRE,
Chargé du cours de Chimie à la Faculté des Sciences de Besançon.

Lu à l'Académie des Sciences, le 18 octobre 1852.

Ayant eu à préparer de l'oxyde de nickel pur, pour le service des manipulations à l'École Polytechnique, j'ai pu tout à loisir me convaincre de l'insuffisance des méthodes analytiques employées jusqu'à présent pour séparer le cobalt du nickel, surtout lorsqu'on opère sur des quantités de matière un peu considérables. Après avoir éliminé, par les moyens ordinaires, les cinq ou six métaux qui accompagnent fréquemment le minerai du commerce, lorsqu'on a ramené ce dernier à ne plus contenir que du nickel et du cobalt, et qu'on emploie la méthode de séparation de Phillips par exemple, on ne tarde pas à voir, dans les derniers moments de la précipitation, l'hydrate vert se déposer avec une coloration d'un brun rougeâtre. Il entraîne, en effet, avec lui une petite quantité d'oxyde de cobalt, dont les

réactifs ordinaires sont insuffisants pour déceler la présence, mais que le chalumeau peut toujours accuser. Les belles recherches de M. Fremy, dont le résultat n'était pas connu alors, ont depuis élucidé la question, en montrant qu'en présence de l'ammoniaque et au contact de l'oxygène de l'air, il se formait de nouveaux sels de cobalt, dont la constitution est éminemment remarquable.

Dans cet état de choses, et sans parler de plusieurs tentatives infructueuses, mais qui avaient toutes pour objet de faire rentrer le cobalt en dissolution en l'acidifiant, j'essayai sur les sels de ce métal l'action de l'azotite de potasse, et je fus ainsi conduit à obtenir la combinaison dont l'étude fait l'objet de ce Mémoire.

On prépare une lessive concentrée de potasse, et on y fait passer le mélange gazeux qui résulte de la décomposition de l'acide nitrique du commerce par l'amidon. Il convient d'interposer un flacon vide à deux tubulures pour condenser les vapeurs nitriques entraînées, et d'employer des tubes aussi larges que possible pour modérer la réaction, toujours violente, qui a lieu en pareil cas. On laisse refroidir le mélange d'azotite et d'azotate de potasse ainsi obtenu, et quand la température est suffisamment abaissée, on le laisse tomber en un mince filet, au moyen d'une pipette, dans une dissolution froide et concentrée de nitrate de cobalt, à laquelle on a ajouté d'avance assez d'acide nitrique pour la rendre fortement acide. On observe alors les phénomènes suivants : On voit d'abord un abondant dégagement de vapeurs rutilantes; la teinte de la liqueur se fonce de plus en plus, et prend une nuance d'un rouge brun fortement prononcé. En même temps, on remarque la formation d'une matière pulvérulente d'un beau jaune, dont la quantité augmente proportionnellement à la saturation de la liqueur, et qui se dépose peu à peu en raison de sa densité et de son insolubilité. Comme la solution d'azotite de potasse est toujours alcaline, on observe souvent, lorsqu'elle com-

mence à prédominer, la formation du sous-sel bleu, qui s'obtient toujours par l'action réciproque de la potasse ou d'un carbonate alcalin sur un sel quelconque de cobalt. Il convient alors d'ajouter avec ménagement de nouvelles portions d'acide azotique, de manière à maintenir toujours la liqueur acide.

Je me suis assuré que le sulfate et le chlorure de cobalt donnaient également naissance au même précipité jaune. Mais le nitrate est le sel de cobalt qui le produit le plus facilement et en plus grande quantité. Le dégagement de bioxyde d'azote continue par petites bulles qui s'élèvent doucement de tous les points de la masse du liquide pendant toute la durée de l'opération, et est, comme nous le verrons bientôt, la condition indispensable pour la formation du précipité. On s'arrête lorsqu'on voit la liqueur presque entièrement décolorée, et tenant en suspension le nouveau corps qui s'est formé et qui se dépose lentement. On laisse le dépôt se former, en maintenant toujours la liqueur acide. Autrement le précipité, au lieu d'être d'un jaune pur, conserverait une nuance verdâtre, due au mélange du sous-sel bleu précipité par une liqueur alcaline avec le sel jaune. La liqueur une fois éclaircie, on décante, on lave à plusieurs reprises et à froid, avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre aux papiers réactifs, on filtre et on sèche à l'étuve à la température de 115 à 120 degrés.

On pourrait presque dire que le nouveau précipité est insoluble même dans l'eau chargée d'acide azotique. On arrive aisément avec des liqueurs pures et convenablement concentrées, à une décoloration presque totale. J'ai pu croire, même dans le commencement, que l'action de l'azotite de potasse sur un sel de cobalt pouvait me donner ce que je cherchais alors, un moyen absolu de séparer le nickel du cobalt, le nickel, dans les mêmes circonstances, ne donnant pas lieu à une combinaison analogue. Le précipité

jaune n'est pas cependant absolument insoluble, et il est aisé de s'en convaincre en étudiant ses réactions.

Si maintenant on examine les liqueurs qui lui ont donné naissance, et qu'on cherche à séparer les éléments qu'elles renferment, on y trouve une petite quantité d'azotate de cobalt qui a échappé à la réaction, ou même qui peut provenir de la décomposition du nouveau sel, si l'on a employé des liqueurs trop chaudes, ou si l'on a trop laissé s'élever la température, en ajoutant l'azotite en quantité trop considérable à la fois. On y trouve encore une quantité considérable de nitre, qui ne tarde pas même à cristalliser dans la liqueur, si elle est suffisamment concentrée. Ainsi, en nous résumant, nous reconnaissons à l'expérience les caractères suivants : 1° développement de bioxyde d'azote, se transformant au contact de l'air; 2° formation d'azotate de potasse; 3° production du précipité jaune dont l'étude fait l'objet de ce Mémoire.

On obtient encore le même précipité de la manière suivante : On n'a qu'à former directement le sous-nitrate bleu, en précipitant le nitrate ordinaire par la potasse; on le met ensuite en suspension dans un excès d'azotite alcalin, où une partie du précipité se redissout : il n'y a plus alors qu'à agiter doucement la liqueur, en y laissant tomber un mince filet d'acide azotique ou chlorhydrique. Ce procédé a un avantage, c'est qu'il donne, comparativement, plus de produit avec la même quantité de matière employée; mais cet avantage se trouve compensé par un inconvénient, c'est que la nuance du précipité n'est plus aussi belle, et que, malgré des lavages répétés avec une eau légèrement acidulée par l'acide azotique, il conserve toujours une nuance verdâtre dont l'effet, inappréciable dans l'analyse, est cependant fâcheux quand on veut l'employer comme couleur.

Enfin, on peut encore reproduire le même précipité par un procédé synthétique, en mettant simultanément en pré-

sence le protoxyde de cobalt, la potasse et l'acide hypo-azotique, ou, ce qui revient au même, le bioxyde d'azote et l'oxygène.

En effet, on n'a qu'à prendre une solution un peu concentrée de nitrate de cobalt, laquelle n'a même pas besoin d'être pure; on y verse assez de potasse pour déterminer la précipitation du sous-sel bleu, puis, par l'agitation, l'apparition de l'hydrate rose de protoxyde de cobalt : on verse le magma qui en résulte dans une large et longue éprouvette à pied, en ayant soin d'en mouiller les parois avec la liqueur qu'elle renferme, et l'on y fait passer un courant de bioxyde d'azote. En quelques minutes, aussitôt que la quantité d'acide hypo-azotique ainsi formée est devenue suffisante, on voit la coloration jaune se manifester sur les parois de l'éprouvette, et il suffit de continuer le passage du courant de gaz pour arriver à une complète transformation. L'expérience est si nette et si prompte, qu'elle peut être exécutée dans un cours public.

Ce corps jouit des propriétés suivantes : il est d'un jaune éclatant; sa nuance est vive, elle constitue le jaune 4 orangé du premier cercle chromatique de M. Chevreul renfermant les couleurs franches.

Examiné au microscope, il constitue des prismes à quatre pans, terminés par des facettes triangulaires.

Sa densité est plus grande que celle de l'eau; il est neutre au tournesol, sensiblement insoluble dans l'eau, qui en dissout cependant une très-minime quantité; tout à fait insoluble dans l'alcool et l'éther; le sulfure de carbone en dissout des traces; l'eau finit par le décomposer à la température de 100 degrés, et au bout d'un assez long temps. Il se dégage du bioxyde d'azote qui, au contact de l'air, finit par se tranformer en acide azotique, dont une partie est entraînée avec les vapeurs d'eau, tandis qu'une autre partie rentre dans la composition du nouveau produit : en même temps la liqueur se colore en rose.

Mis en suspension dans l'eau, il résiste pendant une journée entière à l'action d'un courant de chlore. Il faut chauffer la liqueur pour obtenir la décomposition du produit, et la coloration rose particulière aux sels ordinaires de cobalt, et il reste un chlorure double de cobalt et de potassium, en même temps que des vapeurs rutilantes se dégagent.

Il résiste également bien, dans les mêmes circonstances, à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré; ce n'est qu'au bout d'un très-long temps que le sulfure de cobalt commence à se produire; mais le sulfhydrate d'ammoniaque le noircit presque immédiatement.

Les acides en dégagent des vapeurs rutilantes d'acide hypo-azotique.

Une solution aqueuse d'ammoniaque ne l'attaque qu'au bout d'un long temps et encore partiellement.

Un courant d'hydrogène à la chalenr de la lampe à alcool développe de la vapeur d'eau mêlée à d'abondantes vapeurs ammoniacales. Le nitrate ordinaire de cobalt donne, du reste, dans les mêmes circonstances le même résultat. J'avais pensé que cette réaction pourrait m'éclairer sur le degré d'oxydation du cobalt; mais je n'ai pas tardé à reconnaître que l'azote n'était pas complétement enlevé. Le résidu qui a une apparence métallique, traité à chaud par l'acide sulfurique, dégage encore des vapeurs rutilantes, et d'ailleurs la potasse qui entre dans la constitution du sel, en fondant, forme vernis et empêche l'action ultérieure du courant de gaz.

La potasse, en dissolution dans l'eau, en précipite l'hydrate de sesquioxyde de cobalt. Cet hydrate perd peu à peu son eau à 100 degrés, et n'en retient plus qu'un seul équivalent, qu'il n'abandonne qu'à une température supérieure à 155 degrés. Il est, en outre, légèrement soluble dans l'eau chaude.

Chauffé avec du sodium dans une cloche courbe, il se

décompose avec violence, et il reste une éponge métallique de cobalt très-divisé, à laquelle le frottement rend promptement son éclat.

Chauffé avec de la potasse ou de la soude solides, dans un tube bouché, il ne donne pas naissance à de vapeurs ammoniacales.

En le calcinant au contact de l'air, dans un tube bouché, la matière change de teinte pour prendre une nuance d'un rouge orangé. En même temps elle entre en fusion, des bulles de gaz se dégagent du sein de la masse; une très-petite quantité d'eau se sépare, et on voit se former des vapeurs rutilantes d'acide hypo-azotique et des vapeurs blanches d'acide azotique. Le liquide recueilli est légèrement coloré en jaune, et est tellement acide qu'il corrode promptement les bouchons. Le résidu qu'on obtient se compose de sesquioxyde de cobalt et d'azotite de potasse, dont il est aisé de reconnaître la nature et de constater les propriétés. En étudiant cette décomposition au moyen de la balance, on arrive à reconnaître que la matière a perdu 28,95 pour 100 de son poids, lorsque l'on s'arrête au moment où l'eau, les vapeurs rutilantes et azotiques cessent de se manifester. Cette perte correspond au dégagement de 2 équivalents d'azote, de 9 équivalents d'oxygène et de 1 équivalent d'eau. Au reste, les produits varient avec la manière dont la chaleur est appliquée, et dont l'opération est conduite. Lorsque la décomposition a lieu dans un courant d'azote ou d'acide carbonique desséchés, les résultats sont analogues; seulement on trouve du bioxyde d'azote. Les vapeurs rutilantes disparaissent presque aussitôt qu'elles sont formées pour faire place aux vapeurs d'acide azotique. Le résidu se compose également d'azotite de potasse et de sesquioxyde de cobalt. Enfin, quand on décompose la substance au moyen de la température d'un feu de charbon, et opérant dans un courant d'acide carbonique, après avoir absorbé ce dernier par la potasse, le bioxyde d'azote par le

sulfate de protoxyde de fer, on obtient un résidu qui présente les propriétés de l'azote.

Nombres fournis par la calcination au contact de l'air :

I. $0^{gr},4105$ de matière ont donné 0,295 de résidu, et, par suite, une perte égale à 0,1155.

II. $0^{gr},1295$ de matière ont donné 0,091 de résidu, et, par suite, une perte égale à 0,0387.

III. $0^{gr},1595$ de matière ont donné 0,1435 de résidu, et, par suite, une perte égale à 0,046.

IV. $0^{gr},1225$ de matière ont donné 0,086 de résidu, et, par suite, une perte de 0,0365.

V. $0^{gr},106$ de matière ont donné 0,076 de résidu, et, par suite, une perte de 0,030.

Ce qui correspond, en centièmes, à :

	Perte calculée en centièmes.
I	28,13
II	29,72
III	28,84
IV	29,79
V	28,30

Or on a :

	En centièmes.
Az^2	7,87
O^9	19,73
HO	2,46
	29,86

Analyse. — Des difficultés imprévues se sont présentées relativement au dosage du cobalt. D'une part, il est long et difficile, pour ne pas dire impossible, de précipiter l'oxyde par la potasse, surtout de le débarrasser par des lavages de cette dernière. Une petite portion d'oxyde de cobalt s'y dissout toujours et colore la liqueur en bleu ; ce qui constitue une perte d'un côté et une surcharge de l'autre, l'oxyde

lavé retenant toujours de la potasse. D'un autre côté, le sulfhydrate d'ammoniaque n'est pas sans inconvénient; il dissout, quoi qu'on en ait dit, une faible portion de sulfure de cobalt, qu'on retrouve dans l'évaporation des liqueurs.

Je me suis arrêté au procédé suivant : Je fais bouillir la quantité de sel destinée à l'analyse avec de l'acétate de soude préalablement essayé, et auquel il suffit d'ajouter un peu d'acide acétique, lorsqu'il est, comme d'ordinaire, légèrement alcalin. Quand la liqueur est claire et colorée en brun foncé, j'y ajoute une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré. La précipitation est complète quand l'addition d'une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque à la liqueur filtrée ne produit aucun effet. Le sulfure est ensuite filtré, lavé, séché par les moyens ordinaires, et repris par l'acide azotique étendu. Seulement, comme il s'attaque avec une grande facilité, il faut que l'acide soit très-étendu, et que la température ne dépasse pas 45 à 50 degrés, pour éviter la transformation du soufre en acide sulfurique. En calcinant alors le nitrate évaporé, on obtient le sesquioxyde de cobalt, et enfin, réduisant celui-ci dans un courant d'hydrogène, on dose directement le cobalt. Il faut toujours s'assurer que le sesquioxyde calciné ne renferme pas de soufre à l'état de sulfure ou d'oxysulfure, et s'il en renferme, on le dose à l'état de sulfate de baryte, en défalquant ce poids du poids total. Enfin, après la réduction, il faut fortement chauffer au chalumeau l'ampoule en verre qui renferme le cobalt. Sans cette précaution, le métal, qui est pyrophorique, se réoxyde au contact de l'air avec dégagement de chaleur et de lumière. Ces analyses sont, on le voit, fort longues, et surtout fort minutieuses.

Une autre difficulté se présente encore dans le dosage de la potasse. Il convient de précipiter toujours le cobalt le premier; autrement, malgré le lavage le plus soigneux, on retrouve toujours du cobalt dans le chlorure double de platine et de potassium. On peut, dans ce cas, dissoudre au

moyen de l'acide chlorhydrique, et précipiter par le sulfhydrate ammoniacal alcalisé par l'ammoniaque. Le sulfure de cobalt dissous dans la liqueur se précipite pendant l'évaporation, et on s'en débarrasse par filtration. Faute d'opérer ainsi, on perd de la potasse, qui passe à l'état de sel double et soluble en combinaison avec le cobalt. Il convient enfin de chauffer fortement, et à plusieurs reprises, à la lampe le creuset de platine, où se termine l'évaporation des liqueurs pour débarrasser le résidu des dernières traces de sels ammoniacaux qui y adhèrent opiniâtrément. On évite ainsi les surcharges qu'on ne manquerait pas d'obtenir.

On ne saurait employer l'acide hydrofluosilicique, attendu qu'il se forme un hydrofluosilicate double et soluble de potasse et de cobalt. Quant au dosage d'azote, il s'exécute aisément par la méthode ordinaire, dans laquelle il est plus commode de remplacer l'emploi de la potasse par celui d'une longue colonne de bicarbonate de soude.

Maintenant, voici les analyses :

I. 1gr,673 de matière ont donné 0,412 d'oxyde par calcination du nitrate.

Poids de l'oxyde introduit dans l'ampoule.	0,305
Cobalt réduit........................	0,203

II. 1gr,991 de matière ont donné 0,4395 d'oxyde par calcination du nitrate.

Poids de l'oxyde introduit dans l'ampoule.	0,382
Cobalt réduit........................	0,274

III. 0gr,903 de matière ont donné 0,197 d'oxyde par calcination du nitrate.

Poids de l'oxyde introduit dans l'ampoule.	0,175
Cobalt réduit........................	0,138

IV. 0gr,705 de matière ont donné 0,174 d'oxyde par calcination du nitrate.

Poids de l'oxyde introduit dans l'ampoule.	0,152
Cobalt réduit........................	0,103

V. 1^{gr},075 de matière ont donné 0,245 d'oxyde par la calcination du nitrate.

Poids de l'oxyde introduit dans l'ampoule. . 0,222
Cobalt réduit. 0,156

VI. 2^{gr},17 de matière ont donné 0,838 d'oxyde par la calcination du nitrate.

Poids de l'oxyde introduit dans l'ampoule. 0,475
Cobalt réduit. 0,202

VII. 0^{gr},499 de matière ont donné 66^{cc},25 d'azote à la température de 18°,7 et à la pression de 0,764.

VIII. 0^{gr},803 de matière ont donné 111^{cc},5 d'azote à la température de 12 degrés et à la pression de 0,7339.

IX. 0^{gr},330 de matière ont donné 50^{cc},5 à la température de 7°,5 et à la pression de 0,7599.

X. 0^{gr},945 de matière ont donné 1,300 de chlorure double de platine et de potassium.

XI. 1^{gr},270 de matière ont donné 0,610 de sulfate de potasse.

XII. 1^{gr},854 de matière ont donné 2,491 de chlorure double de platine et de potassium.

XIII. 0^{gr},378 de matière ont donné 0,530 de chlorure double de platine et de potassium.

XIV. 0^{gr},445 de matière ont donné 0,600 de chlorure double de platine et de potassium.

Ce qui fait, en centièmes :

	Cobalt.	Oxyde de cobalt calculé.	Azote.	Potasse.	Oxygène.
I.	16,38	20,74	»	»	»
II.	15,82	20,03	»	»	»
III.	15,60	19,76	»	»	»
IV.	16,59	21,01	»	»	»
V.	16,27	20,61	»	»	»
VI.	16,40	20,77	»	»	»
VII.	»	»	15,45	»	»
VIII. . . .	»	»	15,31	»	»

	Cobalt.	Oxyde de cobalt Calculé.	Azote.	Potasse.	Oxygène.
IX.....	»	»	15,52	»	»
X......	»	»	»	26,94	36,87
XI.....	»	»	»	25,97	»
XII....	»	»	»	25,86	»
XIII....	»	»	»	27,30	36,38
XIV....	»	»	»	26,44	37,27

D'un autre côté, la formule

$$Az^2 O^8, Cb O, KO$$

exige :

Az^2............	28	15,73
O^8.............	64	35,97
Cb O..........	38	21,34
KO............	48	26,96
	178	100,00

On voit ainsi que les nombres qu'elle fournit se rapprochent de ceux que fournit l'analyse, mais qu'ils lui sont un peu supérieurs. Cela tient à ce que le sel n'est pas anhydre, comme je l'avais pensé jusqu'alors.

J'ai cru devoir alors chercher à déterminer l'arrangement des éléments de cette singulière combinaison, ou, en d'autres termes, l'état d'oxydation dans lequel se trouvaient le cobalt et l'azote. Le cobalt s'y trouvait-il à l'état de protoxyde ou de sesquioxyde? L'azote, d'autre part, y était-il engagé comme acide azotique, acide hypo-azotique, acide azoteux, ou même comme bromyde d'azote? L'action de l'hydrogène et celle de l'acide sulfureux n'ont rien pu m'apprendre à cet égard.

L'expérience synthétique que j'ai citée au commencement de ce Mémoire, et qui permet de reproduire de toutes pièces la combinaison en question avec du protoxyde de cobalt, de la potasse et de l'acide hypo-azotique, me semble démontrer que le cobalt s'y trouve à l'état de protoxyde.

Ceci admis, il reste à examiner quel est l'état d'oxydation de l'azote. A la première inspection de la formule, il est naturel de supposer que le sel jaune n'est autre chose qu'une combinaison d'azotate de potasse et d'azotite de cobalt, et la couleur semblerait prouver qu'il doit en être ainsi ou réciproquement. En effet, on a

$$Az^2O^8, CbO, KO = AzO^5KO, AzO^3CbO.$$

Mais quand on examine la réaction plus attentivement, on voit qu'elle n'est pas aussi simple à beaucoup près que ce dédoublement permettrait de l'imaginer. En effet, s'il en était ainsi, le sel double devrait se précipiter immédiatement sans dégagement de gaz, sans production de nitre. Et quel que soit le mode d'explication qu'on propose, il faut évidemment tenir compte de la formation de ces deux produits. Or l'azotate de potasse est toujours alcalin, et dégage, en présence des acides, du bioxyde d'azote. D'autre part, le bioxyde d'azote, réagissant sur l'acide nitrique, transforme ce dernier en acide hypo-azotique :

$$AzO^2 + 2(AzO^5) = 3(AzO^4).$$

En ramenant la réaction à ses formes les plus simples, on voit qu'on peut s'en rendre compte de la manière suivante :

Prenons 1 équivalent de nitrate de cobalt, 2 équivalents d'acide nitrique et 4 équivalents d'azotite de potasse. Les 3 équivalents d'acide nitrique forment du nitre avec trois des 4 équivalents de potasse employés; il reste, par conséquent, les éléments de 2 équivalents de bioxyde d'azote qui se dégagent, et de 2 autres équivalents d'acide hypo-azotique qui entrent dans la constitution du nouveau sel. En même temps, la réaction se passant dans une solution aqueuse, la matière jaune se précipite en prenant la quantité d'eau qui lui est nécessaire :

$$\left.\begin{matrix} AzO^5CbO \\ +2(AzO^5) \\ +4(AzO^3KO) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3(AzO^5KO) \\ +2(AzO^2) \\ +2(AzO^4, CbO, KO) \end{matrix}\right.$$

Mais on ne tarde pas à reconnaître la nécessité de doubler la formule, d'abord à cause de la présence de l'eau (1 équivalent d'eau pour 2 équivalents de sel), puis à cause de la production du sesquioxyde de cobalt, lorsqu'on vient à décomposer la matière, soit par la potasse en dissolution, soit par l'application de la chaleur, à l'abri comme au contact de l'air. La combinaison sera donc représentée par la formule

$$2\,(Az^2O^8, CbO, KO)\,HO.$$

Cette formule exige :

		Calculé.	Moyenne.
Az^4........	56	15,34	15,42
O^{16}........	128	35,07	»
2 CbO......	76	20,82	20,48
2 KO.......	96	26,30	26,50
HO........	9	2,47	»
	365	100,00	

En me résumant, ce sel me paraît devoir être considéré comme une combinaison d'acides azotiques et azoteux unis à de la potasse, à de l'eau et à du protoxyde de cobalt. C'est au moins la manière de l'envisager la plus simple qui résulte de l'examen matériel des faits. Quant au mode de groupement des éléments qui le constituent, l'analyse et les réactions elles-mêmes ne nous fournissent que des moyens insuffisants pour le déterminer.

Calciné au contact de l'air, il abandonne son dernier équivalent d'eau, et se transforme en sesquioxyde anhydre de cobalt, Cb^2O^3.

$0^{gr},520$ de matière préalablement calcinés à l'air ont donné 0,371 de cobalt.

Ce qui correspond à 71,34 pour 100 de cobalt.

Or, on a :

Cb^2........	60	71,42
O^3.........	24	28,58
	84	100,00

Je terminerai en ajoutant que l'azotite de soude donne naissance à une combinaison analogue, qui ne diffère du sel jaune examiné en premier lieu, que par sa teinte, laquelle se rapproche de celle du jaune indien.

En raison de la beauté de sa nuance, de la permanence dont il est doué, de la résistance qu'il oppose aux agents ordinaires de sulfuration et d'oxydation, j'ai pensé que ce jaune de cobalt, comme on pourrait l'appeler, pourrait être avantageusement employé dans la peinture. Des expériences commencées depuis plus d'un an, et dont les résultats sont entre les mains de M. Chevreul, démontrent qu'il peut s'employer sans changer de nuance, sans altération aucune, soit seul, soit à l'état de mélange, dans la peinture à l'huile et dans la peinture à l'aquarelle. Ces essais ont été faits, comme les font habituellement les artistes, en double épreuve, l'une exposée à la lumière solaire, l'autre conservée dans l'obscurité. Chaque épreuve se compose de plusieurs zones; toutes ces zones sont peintes de manière qu'à l'une des extrémités la couleur soit employée sous une forte épaisseur, et que cette épaisseur aille en décroissant graduellement, de manière à ne plus constituer à la fin qu'une nuance extrêmement légère. Dans la première zone, la couleur était employée seule; dans la deuxième, elle était mêlée à du blanc de plomb; dans la troisième, avec du bleu minéral; dans la quatrième enfin, avec du cinabre. La même épreuve a été faite à l'aquarelle. Le tout a été mis en expérience à la fin de juillet 1851, et est resté jusqu'au 15 août 1852 exposé à la lumière solaire derrière les vitres d'un châssis d'atelier. En comparant, au bout de ce temps, les deux épreuves, on voit qu'il est impossible d'accuser le plus léger changement. Il n'y a que le mélange avec le cinabre qui ait pris une teinte grisâtre; mais tout le monde sait que cette matière colorante subit toujours une plus ou moins grande altération par suite de son exposition à la lumière.

Je me crois donc autorisé à pouvoir affirmer que le jaune

de cobalt constitue une couleur susceptible à l'avenir d'être employée dans la peinture. Plusieurs artistes en ont déjà essayé l'emploi, et je ne fais ici que reproduire leur témoignage.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'Acide méconique et quelques combinaisons qui en dérivent; par M. Henri How (1).

M. Henri How a soumis l'acide méconique à un nouvel examen dans le but de rechercher s'il existe, pour cet acide, des combinaisons analogues à celles qu'il a obtenues récemment (2) avec l'acide coménique.

Pour obtenir l'acide méconique à l'état de pureté, il traite le méconate de chaux brut par 20 parties d'eau bouillante et 3 parties d'acide chlorhydrique concentré. L'acide brut, mis en liberté, est chauffé au bain-marie avec deux fois son poids d'eau dissous par l'addition d'ammoniaque caustique. Le sel ainsi formé est très-soluble dans l'eau chaude, et la solution se prend, par le refroidissement, en une masse solide qu'on sépare par expression de l'eau mère adhérente.

Après plusieurs cristallisations, on obtient un sel parfaitement blanc, dont la dissolution dans l'eau, décomposée à chaud par l'acide chlorhydrique, laisse déposer, par le refroidissement, l'acide méconique en lamelles incolores et brillantes. Pour les obtenir parfaitement purs, il suffit de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* nouvelle série, t. VIII, p. 350.
(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXXIV, p. 484.

laver ces cristaux avec un peu d'eau froide, et de les dissoudre dans une petite quantité d'eau bouillante.

Le sel ammoniacal, obtenu comme on vient de l'indiquer, et qui sert à la préparation de l'acide libre, cristallise en aiguilles fines et soyeuses groupées en aigrettes et possédant une réaction acide.

Il renferme

$$HO, 2\,AzH^4O, C^{14}HO^{11}.$$

Acide coménamique. — Une partie des eaux mères brunes qui ont été obtenues dans la purification du sel ammoniacal a été maintenue pendant plusieurs heures à une température voisine de l'ébullition. Par l'addition d'acide chlorhydrique à la liqueur refroidie, on a observé un dégagement d'acide carbonique, et il s'est formé un dépôt considérable d'une substance qu'on a recueillie et purifiée par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Cette matière renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	45,84	C^{12}..........	46,45
Hydrogène....	3,51	H^5..........	3,22
Azote........	8,67	Az..........	9,03
Oxygène......	»	O^8..........	41,30
			100,00

Cette substance est l'acide coménamique, qui prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$HO, 2\,H^4AzO, C^{14}HO^{11} = C^{12}H^5AzO^8 + AzH^3 + 2\,HO + 2\,CO^2.$$

Acide chlorocoménique. — Ayant fait passer du chlore dans une autre partie des eaux mères brunes du méconate d'ammoniaque, l'auteur a obtenu d'abord des cristaux grenus de méconate mono-ammonique $2HO, AzH^4O, C^{14}HO^{11}$, et ensuite, après avoir concentré la liqueur, des cristaux prismatiques à qu'il purifié par dissolution dans l'eau bouillante. Ces cristaux étaient l'acide chlorocoménique $2HO, C^{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O^8$.

Il a obtenu l'*acide bromocoménique* en traitant l'acide méconique pulvérisé par de l'eau bromée. Il s'est fait une vive effervescence d'acide carbonique, l'acide s'est complétement dissous et la liqueur a laissé déposer, au bout de quelque temps, de beaux cristaux prismatiques d'acide bromocoménique $2\,HO, C^{12}\left\{\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}O^{8}$.

Éthers de l'acide méconique. — Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une solution alcoolique d'acide méconique, il se dépose au bout de quelque temps, dans la liqueur refroidie, un précipité formé de petits cristaux penniformes; l'eau mère renferme d'autres substances.

Le précipité, purifié par plusieurs dissolutions dans l'eau bouillante, a été obtenu sous la forme de petites aiguilles quadrilatères, brillantes, qui constituent l'*acide éthyloméconique*. Cet acide renferme :

	Expériences			
	I.	II.		Théorie.
Carbone.....	47,39	47,12	C^{18}..........	47,36
Hydrogène. .	3,75	3,66	H^{8}..........	3,50
Oxygène.....	»	»	O^{14}..........	49,14
				100,00

Cet acide est très-soluble dans l'eau et dans l'éther; il se dissout moins facilement dans l'alcool absolu. Sa solution aqueuse possède une forte réaction acide et coagule rapidement l'albumine. Elle décompose le carbone.

L'acide éthyloméconique est un acide bibasique qui forme des sels acides et des sels basiques. L'auteur a obtenu et analysé les combinaisons suivantes :

Éthyloméconate acide de baryte.... $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\}C^{4}H^{5}O, C^{14}HO^{11}$;

Éthyloméconate acide d'argent..... $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}C^{4}H^{5}O, C^{14}HO^{11}$;

Éthyloméconate de baryte......... $2\,BaO\ C^{4}H^{5}O, C^{14}HO^{11}$.

Acide méconamique. — Cet acide a été obtenu par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur une solution d'acide éthyloméconique dans l'eau chaude ou dans l'alcool. La liqueur se colore en jaune intense et il se précipite une substance jaune demi-gélatineuse, et qui, lavée à l'alcool étendu, se dessèche à l'air en une masse jaune amorphe. C'est le sel ammoniacal de l'*acide méconamique* qui a été mis en liberté par l'addition d'acide chlorhydrique à la solution aqueuse et acide de ce sel.

L'acide méconamique, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, renferme, d'après l'auteur :

	Expérience.		Théorie
Carbone......	39,62	C^{84}..........	39,74
Hydrogène....	3,29	H^{39}..........	3,28
Azote........	7,86	Az^{7}..........	7,74
Oxygène.....	»	O^{78}..........	49,24
			100,00

Il exprime ces résultats par la formule

$$C^{84}H^{39}Az^{7}O^{78} = 6(C^{14}H^{3}AdO^{12}) + AzH^{3} + 6HO \text{ (1)}.$$

(1) En supposant que l'acide méco-namique $C^{14}H^{3}(AzH^{2})O^{12}$ retienne à 100 degrés 1 équivalent d'eau, il donnerait à l'analyse les résultats suivants :

C...............	40,38
H...............	2,88
Az..............	6,74

qui s'accordent, sauf pour l'azote, avec les chiffres obtenus par l'auteur. On pourrait expliquer le léger excès d'azote qu'ont donné les analyses de l'auteur, en admettant que l'acide précipité par l'acide chlorhydrique renfermait une petite quantité d'ammoniaque à l'état de sel mono-ammonique. Cela paraît probable quand on considère que le précipité formé par l'acide chlorhydrique dans uue dissolution de méconate bipotassique, renferme toujours de la potasse à l'état de méconate monopotassique. On pourrait donc adopter pour l'acide méconamique la formule,

$$C^{14}H^{3}(AzH^{2})O^{12} + Aq.$$

beaucoup plus simple que celle que l'auteur a déduite de ses analyses. Le sel ammoniacal renfermerait, d'après ce qui précède

$$2AzH^{3}, C^{14}H^{3}(AzH^{2})O^{12} = 2AzH^{4}O, C^{14}HAdO^{10},$$

Le sel ammoniacal qui a servi à la préparation de cet acide renferme :

	Expériences		
	I.	II.	III.
Carbone........	36,47	36,38	»
Hydrogène.......	4,60	4,96	»
Azote...........	15,99	16,08	15,86
Oxygène........	»	»	»

nombres qui conduisent l'auteur à proposer, pour ce sel, la formule

$$9\,AzH^4O,\ C^{84}H^{24}Az^7O^{63} + 3\,Aq.$$

Acide diéthyloméconique. — Cette substance se trouve dissoute en quantité considérable dans les eaux mères acides d'où l'acide éthyloméconique s'est déposé, surtout lorsqu'on a employé de l'alcool absolu. Lorsque ces eaux mères sont évaporées à 100 degrés, tant qu'il se dégage des vapeurs acides, il se forme une huile épaisse ou une masse visqueuse qui cristallise par le refroidissement : c'est l'acide diéthyloméconique. Purifié par plusieurs cristallisations, cet acide se présente sous la forme de prismes incolores et aplatis qui renferment :

	Expériences			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.....	51,33	51,35	C^{12}..........	51,56
Hydrogène...	4,81	4,84	H^{12}.........	4,68
Oxygène.....	»	»	O^{14}..........	43,76
				100,00

---

qui exige :

C...............	36,05
H...............	4,72
Az..............	18,02

Les analyses de l'auteur s'accordent suffisamment avec ces nombres quand on considère que beaucoup de sels ammoniacaux formés par des acides faibles, perdent de l'ammoniaqne par la dessiccation. Cette circonstance expliquerait comment l'analyse a donné un léger excès de carbone et 2 pour 100 d'azote de moins que ne l'exigerait la formule précédente.

(A.-W)

Ces nombres conduisent à la formule

$$HO, 2 C^4 H^5 O, C^{14} HO^{11}.$$

L'acide diéthyloméconique est un acide monobasique, fusible au-dessous de 100 degrés, soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution possède une réaction acide, coagule l'albumine et colore les sels de fer en rouge.

Indépendamment de ces deux acides éthylés de l'acide méconique, l'auteur admet encore l'existence d'un autre acide, qu'il envisage comme une combinaison d'acide méconique et d'acide éthyloméconique, et dont il exprime la composition par la formule suivante :

$$C^{32} H^{12} O^{28} = \underbrace{3 HO, C^{14} HO^{11}}_{\text{Ac. méconique.}} + \underbrace{2 HO, C^4 H^5 O, C^{14} HO^{11}}_{\text{Ac. éthyloméconique.}}$$

Sur quelques nouvelles combinaisons du Telluréthyle ; par M. F. Wœhler (1).

On sait, par les expériences de M. Mallet (2), que le telluréthyle $C^4 H^5 Te$ est un radical organique qui se comporte comme un métal, et qui peut s'unir à l'oxygène et au chlore pour former un oxyde $C^4 H^5 TeO$, et un chlorure $C^4 H^5 Te, Cl$. M. Wœhler vient de constater que l'oxyde de telluréthyle possède la propriété de se combiner au chlorure, au bromure, à l'iodure de telluréthyle, pour former de belles substances cristallines qu'il a analysées.

Oxychlorure de telluréthyle $C^4 H^5 TeO, C^4 H^5 TeCl$. — Cette substance se forme lorsqu'on dissout du chlorure de telluréthyle dans l'ammoniaque, et qu'on soumet la solution à l'évaporation. A mesure que l'excès d'ammoniaque s'évapore, la combinaison double cristallise. Elle forme des prismes à six pans, brillants et incolores. Difficilement soluble dans l'eau, elle se dissout facilement dans l'al-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. VIII, p. 69.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXV, page 5.

cool bouillant. L'acide chlorhydrique précipite, de sa dissolution, du chlorure de telluréthyle, sous la forme d'une huile incolore. L'acide sulfurique en précipite du chlorure de telluréthyle, en même temps qu'il reste du sulfate d'oxyde de telluréthyle en dissolution.

Ce sel renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	19,94	C^8.....	20,89
Hydrogène.....	4,96	H^{10}.....	4,35
Tellure.......	56,22	Te^2....	55,87
Chlore........	15,49	Cl.....	15,43
Oxygène......	3,39	O.....	3,43

Bromure de telluréthyle C^4H^5TeBr. — Ce composé se précipite sous la forme d'un corps huileux, jaunâtre, lorsqu'on a ajouté de l'acide bromhydrique à une solution de nitrate d'oxyde de telluréthyle.

Oxybromure de telluréthyle C^4H^5TeO, C^4H^5TeBr. — On obtient cette combinaison en dissolvant le bromure de telluréthyle dans l'ammoniaque caustique et en évaporant; elle cristallise en prismes incolores et brillants.

Iodure de telluréthyle C^4H^5TeI.—Il se forme lorsqu'on ajoute une solution d'acide iodhydrique à une solution de nitrate de telluréthyle, ou d'oxychlorure, ou d'oxybromure, ou même de chlorure de telluréthyle. Il se forme, par double décomposition, un beau précipité jaune orangé qui constitue l'iodure de telluréthyle.

A l'état sec, ce corps forme une poudre jaune, fusible dans l'eau à 50 degrés en formant une huile dense d'un jaune orangé, et qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline feuilletée. Il se dissout dans l'alcool chaud et cristallise, par le refroidissement, sous la forme de prismes longs et déliés d'un jaune orangé.

Oxyiodure de telluréthyle C^4H^5TeO, C^4H^5TeI. — On l'obtient en dissolvant l'iodure dans l'ammoniaque et en soumettant la solution à l'évaporation spontanée. Cette

combinaison forme des prismes d'un jaune clair, isomorphes avec la combinaison chlorée ou bromée correspondante.

Sulfate d'oxyde de telluréthyle $C^4H^5TeO, HO + C^4H^5TeO, SO^3$. — M. Wœhler a obtenu ce sel en ajoutant à une solution aqueuse d'oxychlorure de telluréthyle, une solution saturée et bouillante de sulfate d'argent, tant qu'il se précipite du chlorure d'argent. Par l'évaporation de la liqueur filtrée, il a obtenu d'abord du sulfate d'argent, puis de petits prismes courts et incolores de sulfate d'oxyde de telluréthyle. C'est un sel très-soluble dans l'eau. L'acide sulfureux précipite du telluréthyle de sa dissolution.

Oxalate d'oxyde de telluréthyle $C^4H^5TeO, HO + C^4H^5TeO, C^2O^3$.—Ce sel a été obtenu en faisant digérer l'oxychlorure avec de l'eau et un excès d'oxalate d'argent. Par l'évaporation de la liqueur filtrée, le sel a cristallisé en petits groupes de prismes courts et transparents; il est peu soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe, il fond, entre en ébullition et se décompose en dégageant du telluréthyle, en même temps qu'il se forme un sublimé et qu'il reste un résidu de tellure.

Les deux sels qui viennent d'être décrits possèdent une réaction acide, ce qui est d'autant plus remarquable, qu'ils paraissent renfermer 2 équivalents de telluréthyle. M. Wœhler s'est demandé si la base qu'ils renferment est véritablement identique avec l'oxyde de telluréthyle C^4H^5TeO que M. Mallet a obtenu en oxydant le telluréthyle par l'acide nitrique, ou si son équivalent doit s'exprimer par la formule

$$C^8H^{10}Te^2O^2$$

double de la première. Les expériences qu'il a faites jusqu'à présent ne lui permettent pas encore de résoudre cette question.

La base elle-même n'a pas pu être isolée à l'état de pureté.

En terminant, M. Wœhler indique un nouveau procédé pour la préparation du telluréthyle. Ce procédé est le suivant : On calcine, pendant plusieurs heures, dans une cornue de porcelaine, 1 partie de tellure avec 10 parties de crème de tartre carbonisée. Quand l'opération est terminée, on verse dans la cornue refroidie une solution de sulfovinate de potasse (3 à 4 parties pour 1 de tellure) dans l'eau bouillie, et l'on chauffe à 40 ou 50 degrés, après avoir bouché la cornue; quand la dissolution est opérée, on verse le liquide rouge dans une cornue et l'on distille. Toutes ces opérations doivent être faites, à l'abri du contact de l'air, dans des vases remplis d'acide carbonique sec. Le telluréthyle distille avec l'eau sous la forme d'une vapeur jaune analogue au chlore, et qui se condense en gouttes huileuses dans le récipient.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur l'équivalent mécanique des décharges électriques et sur l'échauffement des fils conducteurs traversés par ces décharges; par M. Clausius (1).

Les expériences de M. Riess sur la chaleur dégagée par la décharge d'une batterie électrique, ont fait connaître les lois de ce phénomène avec toute la précision qu'on peut espérer dans ce genre de recherches (2). La théorie mécanique de la chaleur a permis à M. Clausius de donner une explication de ces lois, qu'il a développée dans un Mé-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVI, page 337, juin 1852.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIX, p. 113, et divers Mémoires insérés dans les *Annales de Poggendorff*.

moire présenté à l'Académie de Berlin le 27 mai 1852. Rien de plus simple, d'ailleurs, que le principe de cette explication. Toute décharge électrique est un mouvement de fluides dont les molécules exercent les unes sur les autres des actions qui ne dépendent que de la distance, et sont dirigées suivant les lignes droites qui réunissent ces molécules deux à deux. On sait que, dans un pareil mouvement, la variation de la somme des forces vives, égale comme toujours à la somme algébrique des travaux des forces, ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, ce qui permet d'en calculer la valeur sans connaître exactement la manière dont le mouvement s'effectue. Or, en appliquant ce théorème à une décharge électrique, on trouve que la variation de forces vives qui l'accompagne n'est pas nulle, et cependant l'état final et l'état initial sont deux états d'équilibre dans lesquels les fluides électriques sont en repos, et ne possèdent, en conséquence, aucune force vive. La force vive développée doit donc se manifester sous une autre forme, principalement sous la forme de chaleur; de là la possibilité d'établir à priori les lois de l'échauffement produit par les décharges électriques, sans qu'il soit besoin de connaître le mécanisme exact de la décharge.

Soit l'équation générale des forces vives,

$$\frac{1}{2}\sum mv^2 - \frac{1}{2}\sum mv_0^2 = \sum \int_{t_0}^{t} X\,dx + Y\,dy + Z\,dz.$$

Si les molécules du système ne sont soumises à d'autres forces qu'à leurs actions mutuelles, et si ces actions, attractives ou répulsives, varient en raison inverse du carré de la distance, l'intégration indiquée au deuxième membre de la formule s'effectue immédiatement, et donne

$$\frac{1}{2}\sum mv^2 - \frac{1}{2}\sum mv_0^2 = \sum \pm \frac{mm'}{r} - \sum \pm \frac{mm'}{r_0},$$

r et r_0 désignant les distances des molécules dans l'état final et dans l'état initial, le signe $+$ répondant aux forces répulsives, et le signe — aux forces attractives. Le second membre de cette formule désigne évidemment la variation qu'éprouve la fonction désignée, en mécanique, sous le nom de *potentiel,* lorsqu'on passe de l'état initial à l'état final du système (1). S'il existe d'autres forces que les actions mutuelles des molécules du système, il faut ajouter au second membre le travail de ces forces, et l'on a

$$\frac{1}{2}\sum mv^2 - \frac{1}{2}\sum mv_0^2 = \sum \pm \frac{mm'}{r} - \sum + \frac{mm'}{r_0} + T - T_0.$$

Or, dans une décharge électrique, on a d'abord à considérer le travail des actions mutuelles des molécules électriques, et *ce travail,* en vertu de ce qui vient d'être dit, *est égal à l'accroissement du potentiel de l'électricité par rapport à elle-même.* Mais on doit aussi tenir compte du travail de forces extérieures que diverses circonstances mettent en jeu. Ainsi, le circuit de la décharge est généralement interrompu en un ou plusieurs points, soit par l'air, soit par des corps non conducteurs; de là des étincelles qui ne peuvent se produire que si la résistance de la couche non conductrice est vaincue. Si la décharge traverse un liquide, elle en décompose une partie; si elle circule au voisinage d'un circuit conducteur ou d'un corps magnétique, elle y développe une décharge induite ou une aimantation qui réagit à son tour sur la décharge principale, etc. Le travail des forces mises en action dans ces diverses circonstances

---

(1) On désigne ordinairement, d'après Gauss, la fonction $\sum \pm \frac{m}{r}$ sous le nom de *potentiel.* M. Clausius propose d'appliquer à cette fonction le nom de *fonction potentielle,* ainsi que l'a fait Green dans son *Essai sur la théorie mathématique de l'électricité et du magnétisme,* et de réserver le nom de *potentiel* à la fonction $\sum \pm \frac{mm'}{r}$.

est évidemment négatif, car toutes ces forces tendent à s'opposer à la décharge électrique.

Quant à la somme des forces vives qui forme le premier membre de l'équation, elle peut, dans le cas d'une décharge électrique, se décomposer en deux parties, dont l'une n'est autre chose que la chaleur dégagée, et l'autre est formée de la force vive des corps qui peuvent être mis en mouvement par la décharge. Dans la disposition la plus ordinaire des expériences, cette deuxième partie est nulle.

Si l'on fait passer dans le premier membre la somme des travaux négatifs $T - T_0$, ils y donnent un terme positif qui est la mesure de tous les effets produits par la décharge, en dehors de l'échauffement du fil et du mouvement des corps extérieurs. Le second membre se trouve réduit au travail des actions mutuelles des molécules d'électricité, et l'on obtient ce théorème remarquable :

La somme des effets d'une décharge électrique est égale à l'accroissement du potentiel de l'électricité par rapport à elle-même.

Il est d'ailleurs évident que, par l'expression *décharge*, il faut entendre toute modification qui survient dans la distribution de l'électricité sur un système quelconque de corps conducteurs. Mais, dans l'état actuel de nos connaissances expérimentales, la décharge de la bouteille de Leyde est la seule qui se prête à une comparaison entre l'observation et la théorie.

L'expression exacte du potentiel dépendant de la forme et des dimensions de la batterie que l'on considère, il semble d'abord qu'on ne puisse appliquer la théorie qu'à des cas particuliers; mais, au moyen de quelques remarques fort simples, on arrive à des résultats généraux.

Premièrement, si, dans un système de corps conducteurs où l'électricité est en équilibre, on connaît la valeur de la *fonction potentielle* pour tous les corps du système, on en déduira aisément le *potentiel*. En effet, si l'on désigne par

dq et dq' les masses de deux éléments du fluide électrique (affectées de leur signe), par r leur distance, et si l'on calcule l'intégrale double

$$-\int\int\frac{dq\,dq'}{r},$$

on aura évidemment le double du potentiel, car chaque combinaison de deux éléments dq et dq', qui ne doit entrer qu'une fois dans le potentiel, entre deux fois dans l'intégrale. On a donc, en appelant W le potentiel,

$$W = -\frac{1}{2}\int dq\int\frac{dq'}{r}.$$

Or la première intégration indiquée par $\int\frac{dq'}{r}$ ne donnera autre chose que la fonction potentielle; et comme on suppose l'électricité en équilibre, cette fonction est constante sur chacun des corps du système, et ne change de valeur que quand on passe d'un corps à un autre. Par conséquent, si l'on désigne par V, V′, V″, etc., les valeurs qu'elle prend sur ces divers corps, le potentiel aura pour expression

$$W = -\frac{1}{2}\left(\int V\,dq + \int V'\,dq + \int V''\,dq + \ldots\right),$$

chacune des intégrations ne comprenant que l'étendue du corps auquel se rapporte la valeur de la fonction potentielle qui est sous le signe $\int$. Mais il est évident que si l'on appelle Q, Q′, Q″, etc., les quantités d'électricité qui existent sur les divers corps, la formule précédente équivaut à

$$W = -\frac{1}{2}(VQ + V'Q' + V''Q'' + \ldots).$$

Maintenant, si l'on applique cette formule au cas d'une bouteille de Leyde dont l'armature externe communique avec le sol, on n'a à considérer que deux conducteurs, c'est-à-dire les deux armatures, et sur l'armature externe la fonc-

tion potentielle est nulle, comme sur tout conducteur qui communique avec le sol. Donc, en appelant Q la quantité d'électricité, et V la fonction potentielle relative à l'armature interne, on a simplement

$$W = -\frac{1}{2} VQ.$$

Enfin, la fonction potentielle V est elle-même proportionnelle à la quantité d'électricité Q; car, si l'on fait varier la masse de tous les éléments électriques dans un même rapport, l'équilibre n'est pas altéré, et la fonction potentielle varie suivant ce rapport. Comme on sait d'ailleurs que la distribution de l'électricité qui convient à l'équilibre est unique, on voit que la fonction potentielle, dans l'état d'équilibre, doit varier proportionnellement à la quantité d'électricité qui existe sur un des corps du système.

Ainsi l'on peut poser, en définitive,

$$V = -hq,$$

$$W = -\frac{h}{2} q^2,$$

la constante h dépendant de la forme et des dimensions de la bouteille de Leyde, mais demeurant la même pour des bouteilles identiques. Si l'on réunit ensemble n bouteilles identiques, de manière à former une batterie, on pourra négliger, en général, l'influence que ces diverses bouteilles exercent les unes sur les autres, ainsi que l'influence de l'électricité libre répandue sur les fils de communication. Il résulte de là que la fonction potentielle ne changera pas de valeur, mais que le potentiel deviendra n fois plus grand. Donc, si l'on appelle Q la quantité totale d'électricité accumulée sur l'armature interne de la batterie, on aura

$$V = -h\frac{Q}{n},$$

$$W = -\frac{h}{2} \frac{Q^2}{n}.$$

Pour appliquer ces principes spécialement aux effets calorifiques des décharges électriques, M. Clausius considère le cas où, en vertu des dispositions expérimentales, ces décharges n'exercent ni actions magnétisantes, ni actions inductrices, ni actions chimiques. Les seuls effets produits sont alors la chaleur dégagée, et le travail consommé par la production d'étincelles aux divers points où le circuit conducteur est interrompu. *La somme de ces deux effets doit être égale à l'accroissement du potentiel.* Si la décharge est complète, le potentiel, dans l'état final, est égal à zéro; son accroissement est donc égal à sa valeur initiale changée de signe, c'est-à-dire à

$$\frac{h}{2}\frac{Q^2}{n}.$$

Par conséquent, *pour une même batterie et pour une même charge, la somme des deux effets doit demeurer constante, quel que soit l'arc conducteur traversé par la décharge.*

Deux lois déduites de l'expérience par M. Riess confirment cette conclusion. Premièrement, dans un circuit conducteur formé de plusieurs fils successifs, la quantité de chaleur dégagée dans chaque fil est proportionnelle à sa résistance électrique. En second lieu, si l'on introduit dans le circuit un nouveau fil de résistance égale à l, la quantité de chaleur dégagée dans un fil quelconque varie en raison inverse de l'expression $1 + bl$, où b désigne une constante déterminée par l'observation. Or il est clair que ce nouveau fil introduit est lui-même le siége d'un dégagement de chaleur exprimé, en vertu des lois précédentes, par

$$C = A\frac{l}{1+bl}.$$

Ce phénomène tend à accroître la chaleur dégagée dans le circuit total; mais, comme en même temps la chaleur dégagée dans tous les autres points du circuit est diminuée,

on voit qu'il peut s'établir une compensation, de façon que la somme des effets produits demeure toujours constante. Il n'est d'ailleurs pas possible actuellement de vérifier l'exactitude de cette compensation, et l'on doit se borner à remarquer que le sens du phénomène est complétement d'accord avec la théorie.

Quelques expériences de M. Riess montrent aussi, d'une manière tout à fait conforme à la théorie, l'influence qu'exercent les interruptions du circuit où doivent partir des étincelles. En faisant varier la forme des extrémités métalliques entre lesquelles partaient les étincelles et la nature des lames non conductrices interposées, on faisait évidemment varier la résistance opposée au passage de l'électricité, et, par conséquent, le travail consommé par la production de l'étincelle. La quantité de chaleur dégagée a toujours varié en même temps, et dans un sens conforme à la théorie; elle a diminué à mesure que la résistance des interruptions a augmenté. Cette relation des deux phénomènes est tout à fait visible dans le tableau suivant, qui résume les résultats d'un certain nombre d'expériences de M. Riess (1) :

NATURE DE LA SUBSTANCE INTERPOSÉE.	ÉCHAUFFEMENT DU FIL THERMOMÉTRIQUE, l'étincelle étant produite		
	entre deux boules.	entre deux disques.	entre deux pointes.
Air........	15,9	15,4	15,1
Une feuille de carton...........	11,7	12,0	11,6
Deux feuilles de carton..........	8,0	8,8	10,4
Une feuille de mica............	6,8	4,7	4,8

Si on laisse constant le fil conducteur de la décharge, et

(1) La longueur traversée par l'étincelle était d'environ $0^{mm},45$ (deux dixièmes de ligne).

qu'on fasse varier le nombre des bouteilles et la charge de la batterie, la somme des effets produits par une décharge complète doit varier proportionnellement au potentiel. Les effets calorifiques étant les seuls dont l'observation ait fait connaître la loi, il est difficile de vérifier complétement cette conclusion théorique. Cependant, si la résistance du fil conducteur est très-grande, on peut admettre que l'effet calorifique est de beaucoup le plus grand de tous les effets, et qu'en conséquence la chaleur dégagée doit varier à peu près proportionnellement au potentiel. Tel est précisément le résultat des expériences de M. Riess : la chaleur dégagée en un point du circuit est en raison directe du carré de la charge de la batterie, et en raison inverse du nombre des bouteilles.

Jusqu'ici, nous n'avons considéré que des batteries formées de bouteilles identiques, dont le nombre seulement pouvait varier. Si les dimensions des bouteilles viennent à changer, il est nécessaire de savoir quel est le changement correspondant de la fonction potentielle et du potentiel. Par des calculs, qu'il est inutile de développer ici, M. Clausius fait voir que, si l'épaisseur de la lame isolante est assez petite pour qu'on puisse négliger les termes de l'ordre de son carré, la fonction potentielle et le potentiel sont en raison inverse de la surface de la bouteille, et en raison directe de l'épaisseur de la lame isolante. On a donc, si l'on suppose l'épaisseur constante, et si l'on appelle q la charge, s la surface d'une bouteille,

$$V = -k\frac{q}{s},$$

$$W = -\frac{k}{2}\frac{q^2}{s}.$$

De même, si n bouteilles égales sont réunies en une batterie dont la charge totale est Q et la surface totale S,

$$V = -k\frac{Q}{S}, \qquad W = -\frac{k}{2}\frac{Q^2}{S}.$$

Ces formules permettent d'étudier quelques expériences de M. Riess sur la décharge incomplète d'une batterie. Une batterie étant chargée à la manière ordinaire, M. Riess en faisait communiquer les deux armatures avec celles d'une autre batterie. Il se produisait un partage de l'électricité, qui était accompagné, dans les deux fils de communication, de tous les effets d'une décharge. M. Riess a spécialement observé, à l'aide de son thermomètre, l'échauffement d'un fil successivement placé dans l'un et dans l'autre des deux arcs conducteurs. La formule suivante lui a paru représenter, avec assez d'exactitude, la chaleur dégagée,

$$c = \frac{a\,Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{S}{S}\right) nS};$$

Q représente la charge de la première batterie, S la surface, n le nombre des bouteilles qui composent cette batterie, S′ la surface, et n' le nombre des bouteilles qui composent la seconde batterie; enfin a est une constante, qui est un peu plus grande pour l'arc de communication des armatures internes que pour celui des deux armatures externes. Il est d'ailleurs bien entendu que la composition des deux arcs de communication est supposée invariable.

L'application de la théorie à ces expériences n'offre aucune difficulté. La valeur initiale du potentiel est

$$W = -\frac{k}{2}\frac{Q^2}{nS},$$

puisqu'il n'y a d'abord d'électricité que sur la première batterie. Soient Q_1 et Q_2 les charges électriques des deux batteries après que le partage s'est effectué, les fonctions potentielles correspondantes seront

$$V_1 = -k\frac{Q_1}{nS},$$

$$V_2 = -k'\frac{Q_2}{n'S'}.$$

Comme d'ailleurs les deux armatures internes communiquent entre elles, ces deux fonctions potentielles doivent être égales; donc

$$k\frac{Q_1}{nS} - k'\frac{Q_2}{n'S'} = 0.$$

D'ailleurs, évidemment,

$$Q_1 + Q_2 = Q;$$

on en conclut

$$Q_1 = \frac{\frac{nS}{k}}{\frac{nS}{k} + \frac{n'S'}{k'}} Q,$$

$$Q_2 = \frac{\frac{n'S'}{k'}}{\frac{nS}{k} + \frac{n'S'}{k'}} Q.$$

Enfin, d'après des remarques faites plus haut, le potentiel est égal à $\frac{1}{2}(Q_1 V_1 + Q_2 V_2)$. Par conséquent, en appelant W_1 cette valeur finale du potentiel, on a

$$W_1 = -\frac{\frac{1}{2}Q^2}{\frac{nS}{k} + \frac{n'S'}{k'}},$$

et l'accroissement du potentiel est égal à

$$W_1 - W = \frac{\frac{1}{2}\frac{k^2}{k'}\frac{S'}{S}Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k}{k'}\frac{S'}{S}\right)nS}.$$

Dans les expériences de M. Riess, on a fait usage seulement de deux espèces de bouteilles, de façon que $\frac{k}{k'}$ et $\frac{S'}{S}$ sont demeurés constants. On peut donc écrire

$$W_1 - W = \frac{A Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + B\frac{S'}{S}\right) n S},$$

et cette expression sera proportionnelle à la formule empirique qui représente la chaleur dégagée, si $B = \frac{k}{k'}$ est égal à l'unité. Or cette condition était à peu près satisfaite dans les expériences de M. Riess, car des mesures directes avaient fait voir que l'électricité se partageait entre les deux batteries à peu près dans le rapport des surfaces, ce qui n'est possible que si l'on a $k = k'$.

M. Riess a encore étudié l'influence que la composition des arcs conducteurs exerce sur l'échauffement produit par la décharge incomplète. Les résultats obtenus sont analogues à ceux qui s'observent dans le cas de la décharge complète, et sont pareillement d'accord avac la théorie.

La dernière application des principes théoriques dont s'occupe M. Clausius est relative à la batterie chargée par cascade. Si l'on désigne par

$$Q_1, Q'_1, \quad Q_2, Q'_2, \quad Q_3, Q'_3, \ldots,$$

les charges des deux armatures des diverses batteries disposées en cascade à la suite l'une de l'autre, et par

$$V_1, V'_1, \quad V_2, V'_2, \quad V_3, V'_3, \ldots,$$

les fonctions potentielles correspondantes, on a évidemment, d'après la manière dont se charge la batterie,

$$Q'_1 = -Q_2, \quad Q'_2 = -Q_3, \ldots;$$

et, en remarquant que la fonction potentielle doit avoir la même valeur sur deux armatures qui communiquent ensemble,

$$V'_1 = V_2, \quad V'_2 = V_3, \ldots.$$

Sur la dernière armature externe, qu'on supposera communiquer au sol, la fonction potentielle est nulle. Enfin, si l'on désigne par n_1, n_2, n_3, etc., le nombre des bouteilles

qui composent chaque batterie, par s_1, s_2, s_3, etc., leurs surfaces, par k_1, α_1, β_1; k_2, α_2, β_2; k_3, α_3, β_3, etc., des groupes de trois constantes qui se rapportent à chaque batterie respectivement, on a les équations suivantes démontrées par M. Clausius dans un autre Mémoire :

$$V_1 - V'_1 = -\frac{k_1}{n_1 s_1}\frac{Q_1 - Q'_1}{2},$$

$$Q_1 + Q'_1 = -n_1(\alpha_1 V_1 + \beta_1 V'_1),$$

$$V_2 - V'_2 = -\frac{k_1}{n_2 s_2}\frac{Q_2 - Q'_2}{2},$$

$$Q_2 + Q'_2 = -n_2(\alpha_2 V_2 + \beta_2 V'_2),$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

lesquelles, jointes aux précédentes relations, donnent la solution complète du problème de l'équilibre de l'électricité sur une batterie chargée par cascade (1). Le potentiel est toujours égal à

$$W = \frac{1}{2}(Q_1 V_1 + Q_2 V_2 + Q_3 V_3 + \ldots).$$

M. Clausius applique spécialement ces formules au cas de deux batteries, en les supposant formées de bouteilles identiques, de façon que les valeurs de k, α, β soient les mêmes dans les deux batteries. Il obtient ainsi, en négligeant toutes les quantités qui sont de l'ordre de k^2, c'est-à-dire de l'ordre du carré de l'épaisseur du verre, et en appelant $-Q$ la charge de la deuxième armature externe,

$$Q'_2 = -Q,$$

$$Q_2 = \left(1 + \alpha\frac{k}{s}\right)Q,$$

$$Q'_1 = -\left(1 + \alpha\frac{k}{s}\right)Q,$$

$$Q_1 = \left\{1 + \left[2\alpha + (\alpha + \beta)\frac{n_1}{n_2}\right]\frac{k}{s}\right\}Q;$$

(1) Cette solution a été donnée pour la première fois par Green dans l'ouvrage cité plus haut.

$$V'_2 = 0,$$

$$V_2 = -\frac{k}{n_2 s} Q,$$

$$V'_1 = -\frac{k}{n_2 s} Q,$$

$$V_1 = -\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{k}{s} Q,$$

$$W = -\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{k}{2s} Q^2.$$

Si l'on suppose, comme précédemment, la décharge complète et le circuit conducteur très-résistant, la chaleur dégagée en un point de ce circuit sera exprimée par

$$C = A\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{Q^2}{2s}.$$

Cette formule s'accorde très-bien avec une série d'expériences faite par M. Riess; mais elle ne s'accorde pas avec une autre série d'expériences faite antérieurement par M. Dove, et d'où ce physicien avait conclu la formule

$$C = A \frac{Q^2}{s\sqrt{n_1 n_2}}.$$

Il reste donc encore quelques difficultés qui ne pourront être résolues que par de nouvelles expériences.

M. Dove avait également fait quelques observations sur la décharge des systèmes de trois et de quatre batteries disposées en cascade. Il ne paraît pas avoir tenu un compte suffisant de l'influence des fils conducteurs qui réunissent chaque batterie à la suivante, et M. Clausius croit inutile de comparer à la théorie les formules empiriques déduites de ces observations.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AVRIL 1853.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
1	745,26	+12,0		746,46	+11,5		746,46	+11,7		748,76	+ 7,0		+13,2	+ 8,6	Couvert...............	S. S O.
2	753,90	+ 9,0		753,79	+10,6		754,39	+11,0		756,97	+ 6,4		+12,2	+ 5,5	Très-nuageux.........	O. S. O.
3	755,53	+ 8,8		754,81	+ 9,2		753,09	+ 9,4		753,00	+ 5,0		+11,2	+ 3,4	Couvert....	O.
4	752,97	+10,1		753,39	+14,0		754,52	+15,6		757,12	+12,5		+15,8	+ 8,6	Couvert...............	O. N. O.
5	756,83	+12,8		757,32	+13,6		757,63	+14,6		759.82	+12,7		+14,8	+11,1	Couvert......... ..	S. O.
6	760,66	+13,2		759.89	+15,1		758,53	+16,2		757,52	+11,6		+16,4	+11,6	Couvert...........	S. O.
7	755,08	+12,0		754,93	+13,8		754,81	+12,1		756.15	+ 9,2		+14,9	+ 9,0	Couvert...............	O. S. O.
8	753,64	+11,8		753,55	+10,3		753,38	+11,2		755,26	+ 6,9		+11,8	+ 7,7	Très-nuageux.	S. O.
9	763,32	+ 6,2		763,72	+ 8,5		763,50	+ 9,1		755,34	+ 5,8		+ 9,2	+ 3,1	Nuageux.............	O. fort.
10	762,28	+ 5,0		760,34	+ 6,4		759,23	+ 8,7		760.10	+ 7,9		+ 8,7	+ 2,5	Couvert...............	N. N. O. fort
11	762,52	+10,4		762,36	+13,4		761,48	+14,8		761,20	+10,7		+15,3	+ 6,8	Très-nuageux....	O.
12	757,78	+10,4		756,85	+10,3		755,35	+11,8		754,10	+ 8,5		+12,5	+ 8,7	Couvert...............	O. N. O.
13	752,67	+ 5,8		752,19	+ 8,8		752,06	+ 8.0		754,29	+ 5,6		+ 9,2	+ 4,2	Nuageux...............	O. N. O. fort.
14	757,16	+ 4,6		756.19	+ 6,0		755,53	+ 8,5		757,95	+ 4,0		+ 8,6	+ 1,5	Couvert; giboulées...	N. N. E.
15	761,08	+ 5,7		760,86	+ 8,5		760.89	+ 9,8		761,86	+ 7,8		+10,3	+ 0,9	Très-nuageux........	N. N. O.
16	760,53	+ 9,7		760,81	+10,3		761,77	+11,4		761,10	+ 9.0		+11,6	+ 6,5	Couvert...............	N O.
17	761,98	+ 8,7		761,83	+12,4		761,41	+12,3		761.56	+ 8,5		+12,8	+ 7,4	Couvert....	O. N. O.
18	760,70	+ 9,7		760.29	+12,4		759,68	+14,2		759.49	+12,0		+14,5	+ 6,5	Couvert...............	O. N. O.
19	756,66	+16,9		755,86	+16,8		753.68	+16,5		752,75	+13,4		+17,1	+10,0	Nuageux	O. N. O
20	751,63	+11,5		751,22	+12,7		752.02	+10,6		753,52	+ 7,6		+13,5	+ 9,4	Très-nuageux	E. S. E.
21	750,01	+ 6,6		747,76	+ 9,1		745,84	+10,1		745,76	+10.7		+11,6	+ 5,5	Couvert...............	O. N. O.
22	744,18	+11,6		743,01	+11,8		741,07	+14,8		742.36	+10.2		+15,0	+ 9,4	Couvert........... ..	S.
23	748,52	+ 8,6		752,12	+ 8,1		753,78	+ 8,5		756.86	+ 5,3		+ 9,1	+ 8,2	Couvert...............	S. O.
24	757,35	+10,4		756,38	+12,8		754,51	+14,7		751,98	+ 9,3		+15,1	+ 5,2	Très-nuageux	N. N. O.
25	753,25	+ 8,2		743,87	+10,6		743 66	+ 9,9		745.86	+ 5,0		+11.0	+ 6.8	Très-nuageux.	O. S. O.
26	750,47	+ 9.0		750,68	+ 9,8		753,02	+ 6,9		753,16	+ 6,1		+10,9	+ 4.3	Très-nuageux.	O. fort.
27	755,42	+10.1		755,34	+11,9		754,87	+ 12,7		754.05	+ 9,0		+13,6	+ 1.7	Très-nuageux.........	O.
28	750,53	+ 9,7		749,98	+10,4		748,84	+14,2		748,91	+10,2		+14,3	+ 6.0	Couvert.............	S.
29	746,50	+12,0		747,26	+14,5		744,33	+15,6		748,55	+10,4		+16,1	+ 9,3	Couvert..	S. E.
30	750,75	+12,0		750,90	+14,0		751,77	+14,2		753,90	+ 9.4		+14,4	+ 6,9	Très-nuageux.........	S. S. O.
1	755.95	+10,1		755,82	+11,3		755 55	+12,0		756.00	+ 8.5		+12,8	+ 7,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	758,27	+ 9,3		757,80	+11.2		757,39	+11,8		757,85	+ 8,7		+11,2	+ 5,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 6,97
3	750,70	+ 9,8		749,73	+11,3		749,17	+12,2		750,14	+ 8,6		+13,1	+ 6.3	... Moy. du 21 au 30	Terr. 5,79
	754,97	+ 9,7		754,45	+11,2		754,04	+12,0		754,66	+ 8,6		+12,4	+ 6,2	...Moyenne du mois.....	+ 9°.30

RECHERCHES SUR LA FORMATION DES ROCHES VOLCANIQUES EN ISLANDE ;

PAR M. R. BUNSEN.

Ce Mémoire est un résumé succinct des résultats auxquels m'a conduit l'étude des phénomènes volcaniques de l'Islande. Il ne faut donc pas y chercher un traité complet de cette branche de la géologie, puisqu'il faudrait pour cela beaucoup plus d'expériences, ainsi que l'exposition d'une foule de preuves qui nous aurait mené trop loin. Il ne faut attribuer qu'au manque d'espace, l'absence de l'application aux roches plutoniques, des conclusions tirées de ce travail.

Nous ne publions cette Note, absolument que pour appeler l'attention des chimistes et des géologues sur une série de rapports simples qu'on pourra sans doute étendre à toute la série des anciennes éruptions, et qui fournira peut-être un point de repère utile pour d'autres observations analogues.

I. — *Formation des roches non métamorphiques.*

Les produits de la période volcanique sont des laves jadis liquéfiées par le feu, formées de silicates qui ont passé à l'état de masse homogène. Pendant leur refroidissement, ces masses ont pris l'aspect des roches plutoniques dans lesquelles on ne retrouve pas facilement leur ancienne homogénéité. On sait que, pendant le refroidissement, les parties constituantes de ces laves donnent naissance à des composés spéciaux qui se déposent au sein d'une masse uniforme dont les parties intégrantes n'ont pas encore passé à l'état de combinaisons définies, ou bien qui font du tout, un amas cristallin sans aucune espèce de lien spécial. Les produits des périodes d'éruption les plus récentes ne sont pas riches en roches

cristallines de cette dernière espèce. On les trouve beaucoup plus généralement composés d'une portion amorphe et d'une autre cristalline; cette dernière correspondant aux principes dissous par la première. Le caractère pétrographique de ces roches dépend de la constitution chimique primitive des silicates qui les ont produites. L'analyse des minéraux disséminés dans le corps de la roche ne peut conduire à aucune conclusion sur sa nature. En conséquence, du moment qu'on ne veut pas se borner à une simple description géologique des roches, et qu'on se propose de remonter aux causes de leur formation, il faut faire l'analyse de leur masse sans tenir compte des combinaisons cristallisées qui s'en sont séparées plus tard. Le grand système volcanique près du cercle polaire qui embrasse l'Islande, est éminemment propre à des études de ce genre, parce que ne possédant point de roches stratifiées calcaires ou siliceuses, rien ne change la composition des roches éruptives. De plus, comme les roches des différentes formations sont en général amorphes, ou du moins présentent tous les caractères d'une parfaite homogénéité, il devient facile d'en connaître la composition moyenne.

Les roches de l'Islande présentent une telle diversité de composition chimique et minéralogique, que, de prime abord, il ne semble pas possible de remonter à la loi qui préside à leur origine. Cependant, en les examinant de plus près, on trouve bientôt un caractère commun à toutes ces masses éruptives, quel que soit leur âge, quelque variée que soit leur constitution minéralogique.

Il y a en Islande, et probablement aussi dans presque tous les grands systèmes volcaniques, deux groupes principaux de roches faciles à reconnaître quand ils sont isolés, et qui s'unissent l'un à l'autre dans toutes les proportions possibles : ce sont les roches *trachytiques normales*, d'une part, et les roches *pyroxéniques normales*, de l'autre. Les minéraux spéciaux à chacun de ces genres de roches, quoique

souvent très-variés, n'en altèrent cependant pas la composition générale (1).

On peut regarder les roches trachytiques normales comme un mélange de bisilicate aluminique et de silicates alcalins, avec des proportions si variables d'oxydes calcique, magnésique et ferreux, qu'elles finissent par disparaître presque tout à fait. Les analyses que nous donnons plus loin indiquent la composition des principales roches de cette espèce. La roche nº 1 forme la plus grande partie du cône du mont Baula (2), et se présente sous la forme de masse blanche, ou bien blanc-bleuâtre ou jaunâtre, rude au toucher, à grain moyen, et toute remplie de petites cavités irrégulières.

La roche nº 2 vient de Strutrhals, près de Kalmanstunga, à 4 milles danois au sud-ouest du mont Baula; elle y forme une paroi de rochers verticale, traversée par un filon de trapp; elle est de hauteur moyenne, brisée dans tous les sens, et baigne son pied dans le Nordhlingafljot. Cette roche, d'une éclatante blancheur, est formée de grains cristallins, et ressemble du reste à toutes les autres.

La roche nº 3 vient du mont Laugarfjall, près du Grand-Geysir; elle est en grandes colonnes formant une masse compacte d'un gris bleuâtre. La cassure, irrégulièrement anguleuse dans les grands morceaux, est écailleuse dans les petits; on y rencontre quelques grains feldspathiques isolés, ainsi qu'une très-petite quantité de cristaux de hornblende.

La roche nº 4 est un trachyte provenant d'un rocher compacte et sans aspect columnaire. Elle vient de la Arnarhnipa (roche de l'Aigle), au bord de la Laxa, entre Hruni et Storinupr. Elle ressemble à la roche nº 2 de Strutrhals,

---

(1) Je veux parler, pour les premiers, des minéraux trachytiques les plus riches en acide silicique, et, pour les seconds, des minéraux doléritiques et basaltiques les plus pauvres en acide silicique.

(2) Forchammer regarde cette roche comme une nouvelle espèce de feldspath qu'il nomme *baulite*.

quoiqu'elle soit plus jaune, que son grain soit plus fin, et son aspect terreux.

La roche n° 5 est un phonolite qu'on trouve en larges plaques à Falkaklattur, près de Kalmanstunga. Sa portion la plus considérable est compacte, d'un bleu grisâtre terne, tacheté et rubané par des colorations dues à l'oxyde ferrique, dans laquelle on trouve disséminées çà et là des concrétions feldspathiques.

Le n° 6 est une lave d'un gris noirâtre, homogène, pierreuse et toute remplie de cavités irrégulières. Elle paraît être de formation toute récente, et se trouve au Hraftinnuhryggr, près de Krafla, tout au nord-ouest de l'Islande.

Le n° 7, enfin, est une obsidienne noire et homogène, dont les couches alternent avec celles de la lave n° 6, dont elle emprunte l'aspect particulier.

	1	2	3	4	5	6	7
Acide silicique..	75,91	77,92	75,29	78,95	76,42	76,38	75,77
Oxyde aluminiq.	11,49	12,01	12,94	10,22	9,57	11,53	10,29
Oxyde ferreux..	2,13	1,32	2,60	2,91	5,10	3,59	3,85
Oxyde calcique..	1,56	0,76	1,01	1,84	1,53	1,76	1,82
Oxyde magnésiq.	0,76	0,13	0,03	0,14	0,20	0,40	0,25
Oxyde potassique	5,64	3,27	5,42	1,76	1,94	1,88	2,46
Oxyde sodique..	2,51	4,59	2,71	4,18	5,24	4,46	5,56
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Il n'existe pas en Islande de roches non métamorphiques plus acides que celles-ci.

On trouve une analogie tout aussi prononcée dans la composition moyenne des roches pyroxéniques normales qui, étant formées de silicates basiques, d'oxydes aluminique et ferreux combinés avec de la chaux, de la magnésie, de la potasse et de la soude, constituent l'espèce géologique opposée à celle que nous venons d'examiner. L'analyse prouve que toutes ces roches ont, elles aussi, la même composition moyenne, quel que soit leur âge.

La roche n° 8 est en vieux trapp feuilleté et à gros grains. Il vient du mont Esja où il s'élève en grosses colonnes verticales disposées en sens inverse des couches, sur tous les points où il alterne avec le conglomérat tuffeux ou trappique.

Le n° 9 est une roche analogue, un peu plus compacte, et qui forme les falaises de la côte nord-est de l'île Vidhey.

Le n° 10 est une roche de couleur plus claire, à grain fin, semblable au basalte, et qui traverse le tuf palagonitique du mont Hagafjall sur la rive droite de la Fhjorsa, non loin de Storinupr.

Le n° 11 vient du mont Skardhsfjall, près de l'Hékla; c'est une roche basaltique, mais non pas columnaire, soulevée comme les collines tuffeuses du même endroit parallèlement à la chaîne de l'Hékla, et qui montre, dans quelques cavités isolées, une surface rugueuse et comme scoriacée.

Le n° 12 est un échantillon fort homogène d'une ancienne lave de l'Hékla.

Le n° 13 est une lave gris clair remplie de soufflures et de cavités, qui forme la paroi des rochers d'Almannagjà. C'est un mélange fort homogène de grains cristallins formés de parties égales d'un silicate semblable au feldspath et exempt de fer, avec un autre silicate ferrugineux de couleur foncée, dans lequel on trouve de petits cristaux d'augite qui ressemblent d'une manière frappante à l'olivine.

	8	9	10	11	12	13
Acide silicique.	50,05	47,48	49,17	47,69	49,37	47,07
Oxyde alumin.	18,78	13,75	14,89	11,50	16,81	12,96
Oxyde ferreux.	11,69	17,47	15,20	19,43	11,85	16,65
Oxyde calcique	11,66	11,34	11,67	12,25	13,01	11,27
Ox. magnésiq.	5,20	6,47	6,82	5,83	7,52	9,50
Ox. potassique	0,38	0,60	1,67	0,48	0,20	0,58
Oxyde sodique	2,24	2,89	0,58	2,82	1,34	1,97
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Comme l'oxygène de l'acide silicique est, en moyenne, à celui des bases, dans le rapport de 3 : 1,998, on peut envi-

sager la masse de ces roches, abstraction faite des minéraux définis qu'on y rencontre, comme étant formée d'un mélange de silicates bibasiques.

Le rapport existant entre l'acide silicique et la chaux, ainsi que la magnésie, est presque toujours constant, tandis que celui de l'oxyde aluminique à l'oxyde ferreux varie beaucoup. Il est facile d'expliquer ce fait par des phénomènes connus. Quand un alliage de plomb et d'argent se refroidit, l'argent se trouve en proportions variables dans chacune de ses couches, à mesure qu'elles se solidifient; de même encore, les alliages d'or et d'argent ne sont jamais homogènes. Ce sont des faits du même ordre qu'on rencontre dans le refroidissement des silicates, puisque les moins fusibles de leurs éléments se solidifient les premiers, puis ceux qui le sont davantage, et enfin ceux qui le sont au plus haut degré; dans ce cas-ci, la forme de cristallisation n'est point en jeu. Il n'y a donc pas lieu d'être surpris qu'une roche homogène, pendant qu'elle était fondue, laisse se solidifier des silicates d'abord très-riches en oxyde ferreux, et enfin en oxyde aluminique; c'est d'ailleurs ce que l'observation confirme.

On trouve fréquemment en Islande une différence notable dans la composition des deux extrémités d'une colonne trachytique intacte au sein d'une vaste roche. L'analyse 14 indique la composition de l'extrémité inférieure grise de l'une de ces colonnes, tandis que le n° 15 donne celle de son extrémité supérieure et blanche; elle vient de Kalmanstunga.

	14	15
Acide silicique......	72,74	71,49
Oxyde aluminique...	10,53	12,71
Oxyde ferreux......	6,57	4,27
Oxyde calcique......	2,47	1,24
Oxyde magnésique...	1,51	0,08
Oxyde potassique....	3,00	3,35
Oxyde sodique......	2,33	3,73
Eau.............	2,30	2,79
	101,45	100,00

De même encore, on trouve que la composition de la même roche présente des différences sensibles dans la proportion de la potasse et de la soude sur des échantillons pris à quelques pieds les uns des autres.

Si réellement ces variations dans la composition sont dues à une solidification inégale produite par l'effet de la température et de la pression, il est facile de comprendre que puisqu'une des parties constituantes du mélange prend la place de l'autre à mesure qu'elle diminue, la somme des deux ne doit pas varier beaucoup. C'est aussi ce que prouvent les analyses rapportées plus haut, en démontrant que l'équilibre se rétablit entre leurs parties constituantes à rapports variables dès qu'on les additionne, comme nous allons le faire ici :

	16	17	18	19	20	21
Acide silicique.	50,05	47,48	49,17	47,69	49,37	47,07
Oxyde alumin. et ferreux...	30,47	31,22	30,09	30,93	28,66	29,61
Oxyde calcique	11,66	11,34	11,67	12,25	13,01	11,27
Ox. magnésiq.	5,20	6,47	6,82	5,83	7,52	9,50
Ox. potassique	0,38	0,60	1,67	0,48	0,20	0,58
Oxyde sodique	2,24	2,89	0,58	2,82	1,24	1,97
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	22	23	24	25	26	27	28
Acide silicique...	75,91	77,92	75,29	78,95	76,42	76,38	75,77
Oxyde aluminiq. et ferreux.....	13,62	13,33	15,54	13,13	14,67	15,12	14,14
Oxyde calcique..	1,56	0,76	1,01	1,84	1,53	1,76	1,82
Oxyde magnésiq.	0,76	0,13	0,03	0,14	0,20	0,40	0,25
Oxyde potassique	5,64	3,27	5,42	1,76	1,94	1,88	2,46
Oxyde sodique..	2,51	4,59	2,71	4,18	5,24	4,46	5,56
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En prenant la moyenne de ces deux groupes d'analyses, on obtient des nombres très-peu différents de ceux de cha-

cune d'elles, et qui permettent de fixer la composition générale des deux grandes sources des roches trachytiques et pyroxéniques normales, c'est-à-dire des roches les plus acides et les plus basiques que possède l'Islande ; la voici :

	Composit. des roches trachytiques norm.	Compos. des roches pyroxéniq. norm.
	29	30
Acide silicique	76,67	48,47
Oxyde aluminique et ferreux.........	14,23	30,16
Oxyde calcique.....	1,44	11,87
Oxyde magnésique..	0,28	6,89
Oxyde potassique...	3,20	0,65
Oxyde sodique.....	4,18	1,96
	100,00	100,00

D'après ces analyses, le rapport de l'oxygène de l'acide à celui des bases est, en moyenne, :: 3 : 0,596 pour les roches trachytiques, et :: 3 : 1,998 pour les roches pyroxéniques. Toutes les autres roches non modifiées de l'Islande et qui n'appartiennent pas à l'un de ces deux groupes, ont une composition telle, que l'oxygène de leur acide est à celui de leurs bases :: 3 : 0,596 jusqu'à 1,998. Il est donc probable que ces roches sont nées du mélange des deux espèces principales. En présence de ce fait, on se demande si bien réellement toutes les roches non métamorphosées de l'Islande sont nées de cette fusion, ou bien, en d'autres termes, s'il n'y a eu que deux grands foyers volcaniques chargés de la formation de l'Islande, depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours. On peut résoudre directement cette question de la manière suivante :

En désignant par S la quantité en centièmes d'acide silicique existant dans une roche mélangée, par s la quantité en centièmes d'acide silicique qui se trouve dans la masse trachytique normale, et par σ celle qui existe dans la masse pyroxénique normale, on trouve :

$$(1) \qquad \frac{s - S}{S - \sigma} = \alpha,$$

où α représente la quantité de la masse pyroxénique normale qui doit être mêlée avec une partie en poids de la masse trachytique normale pour produire un tout de la composition cherchée. Il est clair que, pour trouver la valeur de α, on peut employer chacune des parties constituantes de la roche, parmi lesquelles nous choisirons l'acide silicique, parce que c'est lui qu'on peut doser le plus facilement, et que c'est lui aussi dont la quantité varie le plus fortement. Dès qu'on connaît la valeur de α, on trouve facilement celle des autres éléments de la roche. Il suffit pour cela de poser l'équation

$$(2) \qquad 1 = \frac{(\alpha p_0 + t_0)}{(\alpha + 1)} + \frac{(\alpha p_1 + t_1)}{(\alpha + 1)} + \ldots + \frac{\alpha p_n + t_n}{(\alpha + 1)},$$

dans laquelle $p_0, p_1, \ldots, p_n$ représentent le poids de chacune des parties constituantes dans l'unité de poids des roches pyroxéniques, et $t_0, t_1, \ldots, t_n$ celui des mêmes parties dans l'unité de poids des roches trachytiques normales.

En conséquence, si, depuis les temps les plus reculés jusqu'à ce jour, il n'y a eu en Islande que deux grands foyers plutoniques, et si les produits de chacun d'eux ont réellement la composition que nous avons trouvée pour les roches dont nous venons de parler, on obtiendra la composition de toutes les autres roches non métamorphosées de l'Islande en connaissant la quantité d'acide silicique qu'elles contiennent. Il est donc clair qu'on pourra, à l'aide de cette théorie, fixer à l'avance la composition de toutes les roches qui se présenteront, ainsi que le prouve le tableau suivant, dans lequel nous avons appliqué la formule ci-dessus au calcul de la composition des roches possibles dans notre hypothèse, et où l'on remplace, par interpolation, celles de leurs parties constituantes qui manquent :

Quantité de pyroxène pour 1 partie de trachyte............	0,000	0,0241	0,106	0,199	0,310	0,444	0,609	0,818	1,084	1,446	1,959	2,745	4,099	6,989	17,43	8
Acide silicique......	76,67	76,00	74,00	72,00	70,00	68,00	66,00	64,00	62,00	60,00	58,00	56,00	54,00	52,00	50,00	48,47
Oxyde aluminique et ferreux	14,23	14,61	15,73	16,86	18,00	19,13	20,26	21,39	22,52	23,65	24,78	25,92	27,04	28,17	29,29	30,16
Oxyde calcique......	1,44	1,68	2,43	3,17	3,90	4,65	5,38	6,13	6,87	7,61	8,35	9,08	9,83	10,57	11,31	11,87
Oxyde magnésique..	0,28	0,43	0,91	1,38	1,84	2,31	2,78	3,25	3,72	4,19	4,65	5,12	5,59	6,06	6,53	6,89
Oxyde potassique....	3,20	3,14	2,96	2,78	2,60	2,42	2,23	2,05	1,87	1,69	1,51	1,33	1,15	0,96	0,79	0,65
Oxyde sodique.......	4,18	4,14	3,97	3,81	3,66	3,49	3,35	3,18	3,02	2,86	2,71	2,55	2,39	2,24	2,08	1,96
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Si l'on prouve que ces nombres s'accordent avec la composition de toutes les roches non altérées de l'Islande, c'est-à-dire qui n'ont pas encore subi de métamorphose chimique, on pourra conclure qu'elles sont toutes des mélanges en proportions variées de ces deux laves acides et basiques, et que les grandes différences minéralogiques et pétrologiques existant entre elles prouvaient essentiellement des conditions physiques sous lesquelles elles se sont déposées. Eh bien, il n'y a pas une seule de toutes les nombreuses analyses faites dans mon laboratoire, qui assigne aux roches de l'Islande une composition essentiellement différente de celle que la théorie permettait de calculer pour elle. Passons aux preuves.

Un trachyte gris-blanc d'OExnadalr, dans le nord de l'Islande, à texture granuleuse, et contenant des cristaux d'hornblende et d'orthoclase, donna :

	31	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique...............	73,57	73,57
Oxyde aluminique et ferreux....	17,19	15,89
Oxyde calcique...............	1,41	2,58
Oxyde magnésique............	0,81	1,01
Oxyde potassique............	2,19	2,92
Oxyde sodique..............	4,83	3,93
	100,00	100,00

Le calcul indique qu'il faut 0,1325 de masse pyroxénique pour 1 partie de masse trachytique. On trouve une concordance encore plus grande dans la composition d'une couche pyroxénique grise, compacte, renfermant de petits grains zéolithiques et chloritiques. Elle se trouve en masses ou en colonnes près de la petite cascade de Reyjadalr-Joss, que le Nordléra forme près de Hvammr :

	32	Calculé.
Acide silicique	51,75	51,75
Oxyde aluminique et ferreux	28,39	28,31
Oxyde calcique	10,49	10,65
Oxyde magnésique	5,90	6,13
Oxyde potassique	1,01	0,96
Oxyde sodique	2,46	2,20
	100,00	100,00

Le calcul exige, pour 1,0 de masse trachytique, 7,597 de masse pyroxénique. L'analyse 33 a été faite avec une roche compacte gris-noir, à cassure irrégulièrement anguleuse quand on la voit de près, conchoïde quand on la voit en masse, et à structure uniformément cristallino-granuleuse. Elle vient des environs de Halmanstinga, où l'on trouve beaucoup de sujets intéressants pour l'étude des roches mélangées :

	33	Calculé.
Acide silicique	53,08	53,08
Oxyde aluminique et ferreux	28,70	27,57
Oxyde calcique	9,92	10,16
Oxyde magnésique	5,32	5,81
Oxyde potassique	0,61	1,06
Oxyde sodique	2,37	2,32
	100,00	100,00

Le rapport calculé est ici de 5,117 de masse pyroxénique pour 1,0 de masse trachytique.

M. Damour a analysé le trapp (phonolite ?) d'Eskifjördler :

	34	Calculé.
Acide silicique	66,12	66,12
Oxyde aluminique et ferreux	24,05	20,20
Oxyde calcique	3,24	5,34
Oxyde magnésique	0,46	2,76
Oxyde potassique	1,29	2,24
Oxyde sodique	4,84	3,34
	100,00	100,00

Cette roche doit donc être composée de 0,5991 de masse pyroxénique pour 1,0 de masse trachytiqne.

Un phonolite stratifié de Klattaberg, près de Kabmonétinga, donna :

	35	Calculé.
Acide silicique	73,37	73,37
Oxyde aluminique et ferreux....	17,25	16,09
Oxyde calcique.................	2,49	2,66
Oxyde magnésique.......... .	1,52	1,05
Oxyde potassique.............	3,01	2,90
Oxyde sodique...............	2,35	3,93
	100,00	100,00

Le rapport de la masse trachytique normale à la masse pyroxénique est ici :: 1 : 0,1325.

Nous pourrions rapporter encore beaucoup d'autres analyses, mais cela serait inutile, puisqu'elles ne font que confirmer celles qui précèdent.

Dans le cas où toutes ces analyses ne suffiraient pas pour lever tous les doutes relatifs aux rapports essentiels entre les roches non altérées de l'Islande, ils se dissiperaient devant l'étude des filons trachytiques entrecroisés avec les filons basaltiques. C'est là qu'on peut suivre la fusion des roches acides avec les roches basiques, non-seulement par l'analyse, mais aussi à l'œil nu. Pour ne citer qu'un exemple, il y a, vis-à-vis de Masfell, dans l'une des vallées qui coupent au sud-est la chaîne de l'Esja, un filon de trachyte qui coupe le conglomérat pyroxénique. Ce trachyte, qui est blanc au centre, devient d'autant plus foncé et plus riche en fer, qu'il est plus rapproché de la masse environnante. L'analyse donna, abstraction faite de l'eau dont nous ne parlerons pas ici, les nombres 36 pour l'intérieur du filon, 37 pour sa périphérie, et 38 pour le conglomérat qui l'entourait :

	56	37	38
Acide silicique	78,95	66,18	50,25
Oxyde aluminique...	7,71	9,74	12,55
Oxyde ferreux.....	4,32	12,05	16,13
Oxyde calcique.....	1,55	4,49	11,10
Oxyde magnésique..	0,42	3,04	7,59
Oxyde potassique...	2,48	0,94	0,34
Oxyde sodique.....	4,57	3,56	8,04
	100,00	100,00	100,00

Il suffit de consulter les analyses moyennes que nous avons données plus haut, pour voir que la partie intérieure du filon présente la composition de la masse trachytique normale, tandis que la roche qui l'enferme possède celle de la masse pyroxénique normale, et que la périphérie du filon est formée par la fusion des deux roches dans le rapport de 0,5923 de masse pyroxénique pour 1 de masse trachytique, ainsi que le prouve le calcul suivant :

	39	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	66,18	66,18
Oxyde aluminique	21,79	20,15
Oxyde calcique...............	4,49	5,32
Oxyde magnésique......... ..	3,04	2,74
Oxyde potassique............	0,94	2,25
Oxyde sodique.	3,56	3,33
	100,00	100,00

Du reste, en examinant de près ce filon, il devenait facile de voir qu'il avait fondu la roche enveloppante sur tous les points où il l'avait touchée, avec laquelle il s'était uni en quantité d'autant plus grande qu'il en était plus près, sans que pourtant elle ait pénétré jusqu'au centre du filon. Toutes ces analyses, ainsi que ces observations, prouvent qu'on ne peut pas envisager les roches dont la composition présente un intermédiaire entre celles des roches acides et basiques de l'Islande, comme ayant toutes été formées en

même temps que ces dernières, puisqu'elles ont bien pu prendre naissance aussi par l'injection postérieure de l'une de ces roches au travers de l'autre existant depuis longtemps déjà.

On trouve une confirmation de cette loi de la formation des roches, dans son application aux laves des volcans de l'Islande; car on rencontre parmi elles, jusque dans les plus récentes, les roches à composition extrême, ainsi que les produits de leur mélange. Les terribles courants de laves qui ont brisé la chaîne de collines palagonitiques du Krafla et du Leirhmikr, en offrent l'exemple le plus frappant, de même aussi que ceux de l'Hékla. Cependant la loi n'est pas aussi nette pour les laves de ce dernier volcan que pour les autres, parce que les volcans traversés par ces laves sont formés de tufs palagonitiques métamorphiques, qui a bien, il est vrai, une composition semblable à celle de la masse pyroxénique normale, mais dont le rapport des éléments minéraux varie beaucoup plus fortement. Cette raison doit expliquer le peu de rapport qu'on remarque entre les données du calcul et celles de l'analyse; cette différence a encore été augmentée par la petitesse des échantillons qui contiennent des grains de feldspath irrégulièrement disséminés dans leur pâte. Malgré toutes ces difficultés, la loi n'est point à méconnaître, même dans ces laves.

La lave pierreuse gris-noir du Hrafntinnukryggr (38), au pied et au sud-est du Krafla, ainsi que l'obsidienne qui alterne avec lui en couches et en bandes (39), possèdent la composition du trachyte normal :

	40	41
Acide silicique	75,12	75,28
Oxyde aluminique	11,34	10,22
Oxyde ferreux	3,92	4,25
Oxyde calcique	1,73	1,81
Oxyde magnésique	0,39	0,25
Oxyde potassique	1,85	2,44
Oxyde sodique	4,39	5,53
Eau	0,41	0,23
	99,15	100,00

On trouve une composition analogue aux courants d'obsidienne qu'on rencontre sur la pente nord-est de l'Hékla. Leur composition correspond à un mélange de 1,0 de masse trachytique pour 0,2325 de masse pyroxénique :

	42	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	71,34	71,35
Oxyde aluminique et ferreux	17,33	17,32
Oxyde calcique	1,24	3,41
Oxyde magnésique	0,19	1,53
Oxyde potassique	4,23	2,73
Oxyde sodique	5,66	3,75
	100,00	100,00

On trouve l'extrême basique, représenté par le grand courant de lave descendu depuis le flanc ouest-nord-ouest de ce volcan jusqu'aux rives de la Ihjorsa :

	43	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	49,60	48,47
Oxyde aluminique et ferreux	28,81	30,16
Oxyde calcique	13,07	11,87
Oxyde magnésique	7,56	6,89
Oxyde potassique	0,20	0,65
Oxyde sodique	1,24	1,96
	100,00	100,00

Les laves qu'on trouve sur le versant ouest de l'Hékla, et qui ont été analysées dans mon laboratoire par le Dr Genth, sont des mélanges de ces roches extrêmes, ainsi que le prouve leur composition :

	LAVE de Hals. 44		LAVE de l'Efrahvols. 45		CENDRES. de l'Hékla en 1845. 46	
	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique.	55,95	55,95	59,45	59,45	56,76	56,76
Oxyde alumin. et ferreux...	29,83	25,93	27,68	23,96	27,47	25,48
Oxyde calcique	6,54	9,10	5,50	7,80	6,75	8,79
Ox. magnésiq.	4,21	5,14	2,38	4,32	4,04	4,95
Ox. potassique	0,96	1,33	1,43	1,65	2,63	1,40
Oxyde sodique	2,51	2,55	3,56	2,82	2,35	2,62
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	1 masse trachytiq. p. 2,77 de masse pyroxénique.		1 masse trachytiq. p. 1,568 de masse pyroxénique.		1 masse trachytiq. p. 2,402 de masse pyroxénique.	

Comme ces analyses sont exposées dans le même ordre que celui où les laves ont pris naissance, en commençant par la plus âgée, elles démontrent que l'afflux des deux roches volcaniques est aussi irrégulier que le travail volcanique lui-même. Dans la lave de la Ihjorsa, c'est la masse pyroxénique seule qui a été mise à contribution, tandis que dans celle de Hals, on trouve plus de masse pyroxénique que de masse trachytique.

La grande ressemblance qu'on trouve partout, à la surface du globe, entre les roches d'origine volcanique, donne à penser que le mode de formation des montagnes volcaniques de l'Islande pourrait bien ne pas se borner à ce pays seulement. Les analyses faites dans mon laboratoire avec des roches analogues, venues d'autres pays, prouvent que cette supposition est fondée. Le système volcanique de la haute Arménie est surtout remarquable sous ce rapport. La moyenne des analyses des roches de ce pays, que nous devons aux excellents travaux d'Abich, établit que les extrêmes trachytiques d'Arménie ont la même composition que ceux de l'Islande.

	MASSE trachytique normale d'Islande	LA MÊME, de la haute Arménie. 47	48	49	50
Acide silicique.....	76,67	77,27	77,60	77,42	76,66
Ox. alumin. et ferr.	14,23	14,14	13,72	14,83	15,17
Oxyde calcique....	1,44	1,31	1,40	2,73	1,25
Oxyde magnésique.	0,28	?	?	?	?
Oxyde potassique.	3,20	2,44	2,30	4,32	2,94
Oxyde sodique	4,18	4,15	4,21		3,52
Perte au feu......	0,00	0,51	0,61	0,57	1,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

L'échantillon **47** est une obsidienne brune du petit Ararat; **48**, un porphyre obsidien du grand Ararat; **49**, une obsidienne de Kiotangdag; et **50**, un porphyre dioritique de Besobdal. Je renvoie, pour plus de détails, à l'ouvrage intitulé : *Ueber die geolog. Natur. der Armen. Hochlandes*, von *Dr H. Abich*. Dorpat, 1843.

Ce n'est pas seulement dans l'extrême acide de ces roches que cette ressemblance est frappante, mais bien aussi dans les mélanges auxquels elle donne naissance. La composition d'un basalte compacte et noir, des sources de l'Euphrate, analysé dans mon laboratoire par M. Iœckel, correspond à un mélange de 1 partie de masse trachytique avec 0,7332 de masse pyroxénique :

	51 Trouvé.	Calculé.
Acide silicique.................	64,76	64,74
Oxyde aluminique et ferreux....	22,31	20,99
Oxyde calcique	5,13	5,84
Oxyde magnésique............	1,91	3,07
Oxyde potassique.............	2,51	2,12
Oxyde sodique...............	3,38	3,24
	100,00	100,00

Au reste, toutes les autres analyses rapportées par Abich

dans le travail précité, s'expliquent, par notre loi, d'une façon vraiment surprenante.

Roche du sommet du grand Ararat.

	82	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	70,14	70,14
Oxyde aluminique et ferreux	18,17	17,92
Oxyde calcique	4,72	3,85
Oxyde magnésique	1,10	1,81
Oxyde potassique	1,47	2,61
Oxyde sodique	4,50	3,67
	100,00	100,00

1 masse trachytique p. 0,3013 de masse pyroxénique.

Roche gris foncé du sommet du Kasbeek.

	83	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	69,77	69,77
Oxyde aluminique et ferreux	18,27	18,13
Oxyde calcique	5,13	3,99
Oxyde magnésique	1,65	1,89
Oxyde potassique et sodique	5,18	6,22
	100,00	100,00

1 trachyte pour 0,3239 pyroxène.

Roche brun-rouge du sommet du Kasbeek.

	84	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	70,97	70,97
Oxyde aluminique et ferreux	18,13	17,45
Oxyde calcique	4,24	3,55
Oxyde magnésique	1,54	1,62
Oxyde potassique et sodique	5,12	6,41
	100,00	100,00

1 trachyte pour 0,2533 pyroxène.

Roche du sommet de l'Elbruz.

	55	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	69,65	69,63
Oxyde aluminique et ferreux	19,85	18,25
Oxyde calcique	4,40	4,02
Oxyde magnésique	2,27	1,92
Oxyde potassique et sodique	3,83	6,18
	100,00	100,00

1 trachyte pour 0,3314 pyroxène.

Roche de l'Ararat.

	56	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	65,96	65,96
Oxyde aluminique et ferreux	22,18	20,28
Oxyde calcique	4,27	5,39
Oxyde magnésique	2,13	2,79
Oxyde potassique	1,34	2,23
Oxyde sodique	4,12	3,34
	100,00	100,00

1 trachyte pour 0,6124 pyroxène.

Roche porphyrique compacte de l'Ararat.

	57	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	65,27	64,27
Oxyde aluminique et ferreux	20,88	20,69
Oxyde calcique	6,57	5,65
Oxyde magnésique	3,47	2,96
Oxyde potassique et sodique	3,81	5,45
	100,00	100,00

1 trachyte pour 0,6786 pyroxène.

Roche poreuse, un peu décomposée, de l'Ararat.

	58 Trouvé.	58 Calculé.
Acide silicique	65,39	65,39
Oxyde aluminique et ferreux	22,65	20,61
Oxyde calcique	7,40	5,61
Oxyde magnésique	3,00	2,92
Oxyde potassique et sodique	1,56	5,47
	100,00	100,00

1 trachyte pour 0,6666 pyroxène.

Roche confusément cristalline, prise entre Keschet et Kobi.

	59 Trouvé.	59 Calculé.
Acide silicique	61,25	61,25
Oxyde aluminique et ferreux	25,72	22,95
Oxyde calcique	6,27	7,14
Oxyde magnésique	3,77	3,89
Oxyde potassique et sodique	2,99	4,77
	100,00	100,00

1 trachyte pour 1,207 pyroxène.

Abich ne parle, dans son ouvrage, que d'une seule roche dont la composition se rapproche de celle de la masse pyroxénique normale. C'est un basalte amygdaloïde de l'Ararat, qu'on peut considérer comme formé par l'union de 1 trachyte avec 3,427 pyroxène, comme on va le voir :

	60 Trouvé.	60 Calculé.
Acide silicique	54,84	54,84
Oxyde aluminique et ferreux	27,96	26,56
Oxyde calcique	9,28	9,51
Oxyde magnésique	3,72	5,39
Oxyde potassique et sodique donnés par perte	4,20	3,70
	100,00	100,00

Toutes ces analyses prouvent qu'il suffit de connaître la quantité d'acide silicique contenue dans les roches du Caucase pour pouvoir en fixer la composition à l'aide de celle des roches de l'Islande. Elles démontrent aussi, qu'avec la connaissance des roches volcaniques du Caucase seules, on peut déjà arriver à calculer la composition de la roche pyroxénique normale qui alimente le foyer sous-trachytique de ces volcans. Il suffit, pour cela, de connaître la composition des roches extrêmes acides, ainsi que celle des roches basiques qui les accompagnent. On trouve ensuite les différentes parties constituantes des roches composées, à l'aide de l'équation

$$\frac{(\alpha - 1)A_n - t_n}{\alpha} = p_n,$$

tirée de la formule (2). Dans cette équation, A_n représente la proportion centésimale des éléments d'un composé. Il est clair que cette formule donne des résultats d'autant plus exacts, que A_n s'éloigne davantage de la valeur numérique de la composition de la masse trachytique normale. Ce cas ne se présente que pour l'analyse 60, en sorte que si on l'emploie pour trouver la valeur de p_n, on trouve :

	Caucase. I. Trouvé.	Islande. II. Calculé.
Acide silicique	48,47	48,47
Oxyde aluminique et ferreux	31,97	30,16
Oxyde calcique	11,56	11,87
Oxyde magnésique	4,72	6,89
Alcalis	3,28	2,61
	100,00	100,00

Il est donc bien positif que les deux grands soulèvements volcaniques qui ont produit la haute Arménie et l'île d'Islande ont une même origine *chimique*, qui pourrait bien être aussi celle non-seulement de toutes les formations vol-

caniques, mais peut-être encore de la plupart des formations plutoniques, ferrugineuses ou non, de la croûte terrestre. Cette idée est d'autant plus naturelle, que la différence minéralogique indiquée par l'analyse moyenne entre les roches islandaises et caucasiques, est tout aussi grande que celle qui sépare entre elles les autres roches ferrugineuses d'origine plutonique. Il serait donc fort intéressant d'étudier la formation des roches plus âgées, de la même manière que nous venons de le faire pour les roches volcaniques. Il faudra choisir, pour cette étude, les systèmes de montagnes les plus considérables et les mieux développées, afin d'échapper, autant que possible, aux chances d'erreur nées du contact des roches exogènes chimiques et métamorphosées, avec les roches plutoniques. On rencontre ces chances d'erreur déjà là où les roches volcaniques se sont frayé un passage au travers des roches stratifiées calcaires ou siliceuses, au-dessus desquelles elles se sont étendues.

Pour compléter ces observations, il nous reste encore à développer la relation qui existe entre la formation des roches islandaises et caucasiques et leur nature minéralogique. Il est malheureux que ce travail intéressant soit tellement long, puisque nous devons le laisser de côté, afin de ne pas développer autrement ce court extrait; espérons que nous pourrons y revenir plus tard.

II. — *Formation des roches métamorphiques.*

1. *Roches palagonitiques.*—L'étude des roches métamorphiques, qui font une bonne partie du sol de l'Islande, est encore plus attrayante que celle des roches non altérées. Entre elles toutes, la plus remarquable est la roche tuffeuse palagonitique qui est formée de silicates anhydres et hydratés. Les silicates anhydres appartiennent tous exclusivement aux roches pyroxéniques, et n'enveloppent jamais des roches trachytiques. Les silicates hydratés, en

échange, qui servent en général de ciment aux débris des silicates hydratés, qu'ils transforment ainsi en conglomérats, peuvent être regardés comme formés par l'union de deux silicates, dont l'un a la formule

$$\dot{R}_3\,\dddot{Si}_2 + Aq,$$

et l'autre

$$\dddot{Al}\,\dddot{Si}_2 + Aq.$$

Ces deux silicates paraissent se combiner en proportions déterminées; au moins j'envisage comme telle la palagonite, à laquelle j'assigne la formule

$$\dot{R}_3\,\dddot{Si}_2 + 2\,\dddot{Al}\,\dddot{Si} + Aq,$$

ainsi que le minéral trouvé dans les tufs de l'île Chatam, de l'archipel Galapagos, et dont la composition est

$$\dot{R}_3\,\dddot{Si}_3 + \dddot{Al}\,\dddot{Si} + Aq.$$

Puisque l'espace nous empêche d'examiner en détail, ici, toutes les espèces de tufs, qu'il nous soit permis d'observer, cependant, que la palagonite caractérise toutes ces roches, où l'on rencontre surtout les roches pyroxéniques de l'époque volcanique. Ce n'est pas seulement en Islande qu'on trouve la palagonite, mais bien aussi dans les principaux soulèvements basaltiques de l'Allemagne et de la France, dans les monts Euganéens, sur l'Etna, aux Açores, aux Canaries, aux îles du cap Vert, aux îles des Tortues, et probablement aussi dans les groupes volcaniques des îles de la mer du Sud. Les analyses qui suivent montrent à quel point ce lieu si répandu des tufs volcaniques présente partout une composition constante, ou peu s'en faut :

Seljadalr en Islande.

	61	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé
Acide silicique	37,42	19,43	19,44
Oxyde aluminique	11,17	9,47	9,72
Oxyde ferrique.......	14,18		
Oxyde calcique	8,76	5,12	4,86
Oxyde magnésique....	6,04		
Oxyde potassique.. ..	0,69		
Oxyde sodique.......	0,65		
Eau	17,15		
Matières étrangères...	4,11		
	100,00		

Frollkonugil près de l'Hékla, en Islande.

	62	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique	39,98	21,16	19,96
Oxyde aluminique	8,26	9,16	9,98
Oxyde ferrique.......	17,65		
Oxyde calcique.......	8,48	4,62	4,99
Oxyde magnésique....	4,45		
Oxyde potassique.....	0,43		
Oxyde sodique	0,61		
Eau...............	18,25		
Matières étrangères....	1,89		
	100,00		

Roche grenue palagonitique de Reykjahildh en Islande.

	63	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique	35,09	18,57	18,31
Oxyde aluminique	10,60	9,05	9,16
Oxyde ferrique.......	13,65		
Oxyde calcique.......	4,83	4,11	4,58
Oxyde magnésique....	7,07		
Oxyde potassique.....	0,25		
Oxyde sodique	0,50		
Eau...............	17,25		
Matières étrangères ..	11,13		
	100,37		

Laugarvatnshellir en Islande.

	64	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique	40,38	21,37	20,38
Oxyde aluminique	10,79	9,10	10,19
Oxyde ferrique.......	13,52		
Oxyde calcique.......	8,56	5,19	5,09
Oxyde magnésique....	6,35		
Oxyde potassique.....	0,64		
Oxyde sodique.......	0,61		
Eau................	16,98		
Matières étrangères ...	2,32		
	100,15		

Krésuvék en Islande.

	65	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique	37,95	20,09	20,60
Oxyde aluminique	13,61	10,49	10,30
Oxyde ferrique.......	13,75		
Oxyde calcique.......	6,48	5,47 (*)	5,15
Oxyde magnésique....	7,13		
Oxyde potassique.....	0,42		
Oxyde sodique.......	1,72		
Acide phosphorique ...	0,43		
Eau................	12,68		
Matières étrangères ...	7,25		
	100,419		

Nœfrholt près de l'Hékla, en Islande.

	66	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé
Acide silicique	32,86	17,39	17,65
Oxyde aluminique	7,31	8,47	8,83
Oxyde ferrique.......	16,81		
Oxyde calcique.......	6,80	5,03	4,41
Oxyde magnésique	6,13		
Oxyde potassique.....	0,79		
Oxyde sodique.......	1,98		
Eau................	11,38		
Matières étrangères ...	16,36		
	100,42		

(*) Après soustraction de l'oxygène des carbonates et des phosphates.

Tuf à pétrifications de Fossvagr, en Islande.

	67	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique	28,53	15,03	15,20
Oxyde aluminique	9,29	7,12	7,60
Oxyde ferrique	9,40		
Oxyde calcique	6,02	4,34	3,80
Oxyde magnésique	5,60		
Oxyde potassique	0,96		
Oxyde sodique	0,84		
Eau	7,61		
Matières étrangères	31,05		
	99,27		

Conglomérat de la Laxa près Hruni, en Islande.

	68	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique	37,11	19,64	18,74
Oxyde aluminique	9,78	8,97	9,37
Oxyde ferrique	14,67		
Oxyde calcique	4,99	3,93	4,68
Oxyde magnésique	5,61		
Oxyde potassique	1,57		
Oxyde sodique	0,00		
Eau	14,04		
Matières étrangères ...	12,24		
	100,00		

Roche remplissant un filon aux îles Galapagos.

	69	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique	37,83	19,64	19,24
Oxyde aluminique	12,95	9,03	9,62
Oxyde ferrique	9,93		
Oxyde calcique	7,49	5,00	4,81
Oxyde magnésique	6,54		
Oxyde potassique	0,94		
Oxyde sodique	0,70		
Eau	23,00		
Matières étrangères ...	0,96		
	100,34		

Roche d'un cratère des îles Galapagos.

	70	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique.......	36,15	18,77	18,31
Oxyde aluminique....	11,31	8,43	9,15
Oxyde ferrique.......	10,48		
Oxyde calcique.......	7,78	4,85	4,58
Oxyde magnésique....	6,14		
Oxyde potassique.....	0,76		
Oxyde sodique.......	0,54		
Eau................	24,69		
Matières étrangères...	2,19		
	100,04		

L'analyse du ciment qui unit les tufs des îles du cap Vert, des Açores et des Canaries s'accorde absolument avec celles qui précèdent.

La grande diffusion de cette roche, de même aussi que son alternance avec les roches volcaniques non altérées qui la traversent, prouvent que les montagnes de tuf palagonitique ont contribué pour beaucoup à la formation des roches mélangées trachéopyroxéniques. On s'en convainc sans peine en examinant les phénomènes produits par le contact plutonique; aussi n'est-il pas besoin d'expliquer l'influence de ces tufs sur la formation des roches. Les analyses suivantes indiquent la composition de divers tufs supposés secs et contenant de l'oxyde ferreux :

	SELJADALR.	GROLLKO-NUGIL.	GALAPAGOS.	REYKJA-HILDH.	LAUGERVA-TUS THELLIR	KRISUVIK.	NŒFRHOLT.	FOSSVOGR.	LAXA.
Acide silicique	48,29	51,20	50,18	49,69	50,71	47,63	46,29	47,78	51,36
Oxyde aluminique	14,41	10,58	17,18	15,01	13,55	17,08	10,30	15,55	13,53
Oxyde ferreux	16,47	20,34	11,85	17,40	15,44	15,53	21,30	14,17	18,27
Oxyde calcique	11,31	10,85	9,94	10,01	10,75	8,14	9,58	10,09	6,91
Oxyde magnésique	7,79	5,70	8,68	6,83	7,98	8,95	8,64	9,39	7,76
Oxyde potassique	0,88	0,55	0,93	0,35	0,81	0,52	1,11	1,61	2,17
Oxyde sodique	0,85	0,78	1,24	0,71	0,76	2,15	2,78	1,41	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Oxygène dans l'$\dddot{Si}$ et les bases :

	3 : 2,032	3 : 1,703	3 : 1,992	3 : 1,906	3 : 1,835	3 : 2,178	3 : 2,039	3 : 2,039	3 : 1,746
Acide silicique	48,29	51,20	50,18	49,69	50,71	47,63	46,29	47,78	51,36
Oxyde aluminique et ferrique	30,88	30,92	29,03	32,41	28,99	32,61	31,60	29,72	31,80
Oxyde calcique	11,31	10,85	9,94	10,01	10,75	8,14	9,58	10,09	6,91
Oxyde magnésique	7,79	5,70	8,68	6,83	7,98	8,95	8,64	9,39	7,76
Oxyde potassique	0,88	0,55	0,93	0,35	0,81	0,52	1,11	1,61	2,17
Oxyde sodique	0,85	0,78	1,24	0,71	0,76	2,15	2,78	1,41	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Toutes ces analyses prouvent que la composition des silicates palagonitiques fondus est, à fort peu de chose près, la même que celle de la masse pyroxénique normale. La seule différence qu'il y ait entre eux est due à ce que les oscillations dans la proportion relative des parties constituantes sont un peu plus grandes dans ce cas-ci. La moyenne tirée de ces analyses se rapproche tellement de celle de la masse pyroxénique normale, qu'elle se confondrait avec elle s'il n'y avait pas un peu plus de magnésie et un peu moins de chaux que dans cette roche :

	Palagonite.	Pyroxène normal.
Acide silicique	49,24	48,47
Oxyde aluminique et ferreux	30,82	31,16
Oxyde calcique	9,73	11,87
Oxyde magnésique	7,97	6,89
Oxyde potassique	0,99	0,65
Oxyde sodique	1,34	1,96
	100,09	100,00

Comme le rapport de l'oxygène de l'acide à celui des bases est de 3 : 1,948 dans la palagonite, et de 3 : 1,998 dans le pyroxène, il s'ensuit que le rapport est le même pour chacune de ces roches, et qu'il y a entre elles une ressemblance beaucoup plus complète qu'entre les nombres de chacune des analyses, d'où cette moyenne a été tirée. C'est à la même cause qu'il faut attribuer le fait, qu'en substituant la palagonite normale au pyroxène normal dans le calcul de la composition des roches mélangées, on obtient des nombres qui se confondent presque avec ceux qu'a fournis la théorie.

La composition, quelque peu différente de leur moyenne générale, des roches palagonitiques, explique tout naturellement les petites différences que l'analyse signale dans la composition des laves des districts palagonitiques les plus abondants de l'Islande, ou elle indique que la chaux cède quelquefois sa place à la magnésie. Comme la composition

des tufs palagonitiques est identique à celle du pyroxène normal, qu'on ne rencontre point de trachyte dans ces roches, et surtout qu'elles se transforment insensiblement en pyroxène anhydre, ainsi qu'on l'observe tant sur de grandes masses que sur des points isolés, il est très-vraisemblable que la formation des tufs est intimement liée à celle des roches pyroxéniques. Les observations faites au cap Vert, par M. Darwin, ainsi que les échantillons de roches que je dois à son excessive obligeance, m'ont permis de remonter à la source des tufs palagonitiques.

On trouve, dans les environs de Porto-Praja, une lave basaltique qui a coulé sur un dépôt calcaire de formation récente. Il est facile de suivre là l'action que la lave brûlante a exercée sur le calcaire, et de voir qu'elle a entraîné avec elle les débris de cette roche qu'elle a profondément modifiée. Le produit de cette action réciproque est un conglomérat dans lequel on trouve des morceaux de carbonate calcique très-pur mêlés à la lave métamorphosée. Il suffit d'examiner attentivement cette roche, qu'on dirait avoir été pétrie lorsqu'elle était encore pâteuse, pour s'assurer que les dépôts de calcaire qu'on y remarque ne se sont pas formés par infiltration. L'altération profonde que la lave a fait éprouver au calcaire explique clairement la formation de la palagonite. En effet, sur tous les points où la lave touche au calcaire, elle se change en une masse qui possède tous les caractères physiques et chimiques de la palagonite, et cela d'autant plus fortement, que la masse du calcaire est plus considérable, relativement à celle de la lave. L'analyse de la lave métamorphosée a donné les nombres suivants qui reproduisent, à peu de chose près, la composition de la palagonite pure :

	71	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique	26,21	13,87	14,58
Oxyde aluminique.....	8,62	7,31	7,29
Oxyde ferrique.......	10,96		
Oxyde calcique.......	4,79	4,33 (*)	3,65
Oxyde magnésique	9,44		
Oxyde potassique.....	1,81		
Oxyde sodique.......	2,85		
Acide carbonique	5,10		
Eau................	14,62		
Résidus étrangers.....	15,65		
	100,05		

J'ai observé des phénomènes tout à fait analogues, quoique non pas absolument identiques, dans nos montagnes, sur tous les points où les basaltes traversent les couches du calcaire. Il est donc bien positif que le contact du calcaire avec les roches pyroxéniques produit de la palagonite. L'analyse des tufs basaltiques de ce pays, ainsi que de ceux des îles des Tortues, vient appuyer ici encore l'observation directe. Voici la composition que nous avons trouvée à un tuf intimement mélangé de carbonate calcique et formant un cratère des îles Chatam :

	72	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique	34,516	18,27	17,54
Oxyde ferrique......	10,400	7,95	8,77
Oxyde aluminique ...	10,338		
Oxyde magnésique...	7,801	4,49 (**)	4,39
Oxyde calcique......	4,788		
Oxyde potassique	1,644		
Oxyde sodique......	1,525		
Phosphate calcique...	0,336		
Carbonate..........	4,320		
Eau............ ...	18,140		
Pyroxène	6,476		
	100,284		

(*) Après soustraction de l'oxygène des carbonates.

(**) Après soustraction de l'oxygène des carbonates et des phosphates.

Si la formation de la palagonite avait bien l'origine que nous lui supposions, il est clair qu'on devait pouvoir la reproduire artificiellement. C'est aussi ce qui arrive lorsqu'on calcine ensemble 1 partie de basalte lévigé avec 13 de chaux éteinte à l'air, et qu'on lévige le produit de cette action. La palagonite mêlée de chaux qu'on obtient de cette manière, offre, sous le microscope, tous les caractères de la naturelle. Il est cependant certain que la plupart des palagonites, et surtout celles de l'Islande, ne sont pas nées de l'action du pyroxène sur le calcaire. Ce qui le prouve, c'est qu'on ne rencontre jamais le carbonate calcique mélangé aux palagonites *non décomposées* de l'Islande, et que la quantité de chacun contenue dans ce minéral calculé anhydre, ne s'élève pas aussi haut que celle du pyroxène normal, en sorte qu'il n'est point possible d'admettre que ce soit en prenant une nouvelle quantité de chaux que le pyroxène a passé à l'état de palagonite. Il devient probable, en échange, que les alcalis donneront plus facilement encore que les terres alcalines, naissance à la palagonite, tout en pouvant conserver au pyroxène palagonitisé sa composition primitive. L'expérience a confirmé cette supposition, puisqu'on obtient un magnifique sable palagonitique doué de tous les caractères de celui de l'Islande, en introduisant du basalte en poudre dans un grand excès de potasse caustique en fusion et versant sur le tout de l'eau. Ce minéral, après avoir été bien lavé, est hydraté, pulvérulent, quand il est sec; les plus faibles acides le gélatinisent; il se décompose déjà au contact des acides carbonique et sulfide hydrique. Son analyse correspond à celle des palagonites les plus pures de l'Islande.

	73	Oxygène trouvé.	Oxyg. calculé.
Acide silicique	30,764	16,28	17,10
Oxyde ferrique......	20,497	9,15	8,50
Oxyde aluminique ..	4,273		
Oxyde calcique......	8,016	4,56	4,20
Oxyde magnésique...	4,600		
Oxyde potassique ...	1,826		
Oxyde sodique	0,532		
Eau...............	30,057	26,70	
	100,555		

Ce qui reste après la lévigation est un mélange de plusieurs silicates dont la composition moyenne ne diffère de celle de la palagonite que parce qu'elle contient environ $\frac{1}{5}$ d'acide silicique en moins, qu'on retrouve dans les eaux de lavage alcalines. Il diffère encore en ceci, qu'on y trouve quelquefois des cristaux de zéolithe bien déterminés avec la formule

$$\dot{C}a_3\,\dddot{S}i_2 + Aq,$$

sur lesquels nous reviendrons plus loin.

La transformation du pyroxène en palagonite, que nous venons de signaler, est accompagnée d'un phénomène bien extraordinaire. Pendant qu'elle s'effectue, il se dégage des torrents d'hydrogène produits par le passage des silicates ferreux à l'état de silicates ferriques, aux dépens de l'oxygène de l'eau de l'hydrate potassique. Telle est la cause pour laquelle on retrouve, dans les palagonites à l'état d'oxyde ferrique, tout l'oxyde ferreux des roches pyroxéniques. Les oxydes manganeux et manganique agissent tout à fait de même que l'oxyde ferreux libre ou combiné avec l'acide silicique, en passant, dans les mêmes circonstances, à l'état de manganate potassique, tandis que, d'autre part, il se dégage de l'hydrogène. Il est probable que c'est le manganate potassique qui produit les enduits, ainsi que les dendrites noires qu'on rencontre si souvent dans les montagnes palagonitiques. En agissant sur le chlorure cuivrique, l'hydro-

gène produit ces dépôts de cuivre natif qu'on rencontre dans les îles Féroë, ainsi que dans nos contrées.

Cherchons à découvrir maintenant la source des alcalis qui ont servi à former les palagonites de l'Islande. Quand on considère combien la quantité des alcalis contenus dans les pyroxènes varie relativement à leurs autres parties constituantes, on est tenté de croire que les alcalis pouvaient bien s'être séparés de ces roches durant leur fusion. Il est vrai que cette décomposition est possible, puisque la plupart des sels se décomposent sous l'influence d'une température très-élevée. Dans le cas où l'acide est beaucoup plus volatil que la base, il se volatilise, tandis que la base reste libre ou bien à l'état de sel basique. Les sulfates, carbonates, nitrates, arsénites et autres analogues, se décomposent de cette manière, à fort peu d'exceptions près. Dans le cas où, par contre, l'acide est plus stable que la base, ou que le sel lui-même, comme c'est le cas pour les sels ammoniacaux, c'est l'acide qui reste, tandis que la base se volatilise. Les silicates pourraient bien faire partie de cette dernière catégorie, puisqu'en chauffant un mélange d'acide silicique et de soude ou de potasse sur un fil de platine, dans un courant électrique assez fort pour ramollir ce métal, les alcalis se volatilisent longtemps avant que l'acide silicique ait commencé à fondre. Les laves atteignent une température tellement élevée, qu'elles devenaient assez fluides pour jaillir au-dessus des cratères, en sorte qu'on peut bien admettre que les alcalis s'en séparent alors, surtout lorsqu'on songe que les éruptions volcaniques sont toujours accompagnées par un abondant dégagement de vapeur d'eau et d'acide carbonique. Comme les hydrates et les carbonates alcalins sont assez peu stables pour qu'on puisse les volatiliser sans peine dans les laboratoires, il est bien naturel d'admettre que cela puisse arriver dans les volcans où ils sont exposés à une température beaucoup plus élevée que celle de nos fourneaux. Bien plus encore; il se présente

des cas où l'on peut directement voir l'alcali se séparer d'avec les silicates. Dans les hauts fourneaux anglais, justement renommés par l'énorme chaleur qu'on y développe, tous les alcalis contenus dans la houille, ainsi que dans les fondants, y existent à l'état de silicates. Cela n'empêche pas qu'on trouve, dans le bâti de ces fourneaux, qui sont exposés pendant des années à une température assez élevée pour ramollir et presque fondre le platine, des dépôts de carbonates alcalins, sublimés avec le cyanure alcalin, qui les accompagne presque toujours, en quantité telle qu'on peut, dans certains cas, en recueillir des quintaux. Du moment qu'on consent à ne pas attribuer la séparation et la sublimation des alcalis, uniquement à l'action réductrice du charbon, il faut admettre qu'une action toute semblable doit s'être exercée tout autour des volcans alimentés par les roches pyroxéniques en fusion. Il est probable, qu'en effet, cette décomposition du pyroxène a, dans beaucoup de cas, influencé la formation de la palagonite.

Cependant l'immense étendue des montagnes tuffeuses de l'Islande fait douter qu'elles aient été formées sous l'influence d'une cause dont l'action est, en général, assez locale; aussi voulons-nous abandonner cette hypothèse. Il vaut certainement mieux admettre que, durant la période volcanique, les laves ont été formées, non-seulement par les roches trachytiques et pyroxéniques, mais encore par une troisième, qui paraît être actuellement épuisée, et dont la substance était tellement chargée d'alcalis, qu'elle s'est décomposée, sous l'influence de l'eau, en palagonite insoluble, et en matières solubles entraînées par ce liquide. Cette dernière hypothèse est confirmée par l'observation directe, de même aussi que par l'expérience, ainsi qu'on l'a vu plus haut. Elle explique, sans peine, la formation du ciment palagonitique, qu'on trouve toujours en Islande dans les débris et les conglomérats exempts de pétrifications, qui accompagnent les roches éruptives. La produc-

tion de ce ciment est la conséquence immédiate et nécessaire de l'éruption de ces laves surbasiques, de même aussi que celle des tufs palagonitiques chargés de pétrifications. Ces derniers ont pris naissance sous les eaux de la mer qui les ont produits aux dépens des éléments de ces silicates surbasiques.

2. *Roches zéolithiques.* — La formation des roches zéolithiques amygdaloïdes est étroitement liée avec l'existence des roches palagonitiques et pyroxéniques, dont elles sont les intermédiaires.

Comme la composition moyenne de la palagonite et du pyroxène est à peu de chose près la même, il devient impossible de découvrir, par le calcul, le rapport chimique qui lie la zéolithe à la roche qui l'a produite. Par contre, le simple examen des conditions géologiques dans lesquelles elle apparaît, indique déjà comment elle s'est formée. On voit à Silfrastadir, ainsi que dans beaucoup d'autres endroits de l'Islande, les roches zéolithiques amygdaloïdes passer insensiblement, d'un côté, à l'état de trapp compacte, et de l'autre, à celui de tuf palagonitique. L'union existant entre ces trois formations est si intime, qu'on peut suivre des failles ou des dépôts d'une autre nature, se continuant au travers de ces trois formations. C'est près de Silfrastadir qu'il est le plus facile de saisir la formation de la zéolithe aux dépens du tuf et du trapp, parce que le trapp s'y élève en parois abruptes, au-dessus du tuf. Cette formation devient de moins en moins sensible à mesure qu'on s'approche de la roche compacte, où l'on n'en retrouve plus de traces visibles que dans des cavités isolées, qu'on découvre ces belles glandes chabasitiques qui caractérisent les formations amygdaloïdes de cette région. Ce phénomène, qui se reproduit partout en Islande, se retrouve même dans les laves de récente formation. C'est près du Krafla qu'il y en a un des exemples les plus frappants : les couches palagonitiques, plutôt sablonneuses que tuffeuses de ce volcan, si l'on peut

appliquer ce nom à une élévation couverte de cratères, de laves et de fumeroles, sont coupées sur son flanc nord ou est, par une lave très-jeune, sortie, non pas des cratères, mais bien entre les couches horizontales du sol, sous forme de lames. Le contact de ces lames a produit, dans la palagonite, une étrange altération, qu'il est facile d'observer sous le microscope, avec un grossissement de trente ou quarante. La substance anhydre de la roche s'est changée, sans avoir fondu, en deux nouveaux silicates, dont l'un, plus foncé qu'elle, est ferrugineux, tandis que l'autre, qui est d'une blancheur éclatante, ne contient pas de fer; ce dernier est disséminé dans le premier, dont la pâte est homogène : ils sont tous les deux amorphes. Cette roche, à mesure qu'elle s'approche de la lave, et qu'elle a été, par conséquent, soumise à une température plus élevée, perd tous les caractères extérieurs de ces conglomérats basaltiques lâches qui relient souvent, en Islande, les roches palagonitiques aux roches pyroxéniques. La pâte homogène, ferrugineuse et de couleur foncée, vue sous le microscope, ressemble à du verre de bouteilles vertes, tandis qu'à l'œil nu, elle ressemble beaucoup à certains conglomérats pyroxéniques; elle est remplie de soufflures à parois vitrifiées, tantôt vides, tantôt aussi remplies par le silicate blanc. Sur tous les points où la masse blanche qui est zéolithique ne remplit pas toute la soufflure, elle s'est transformée en cristaux isolés ou réunis en petits groupes.

Il est facile de reproduire artificiellement cette séparation des éléments de la palagonite, ainsi que des tufs palagonitiques, en silicates ferrugineux et privés de fer. Quand on prend des morceaux de cette substance gros comme un pois, ou même comme une noisette, et qu'on les chauffe brusquement jusqu'au rouge, soit au chalumeau ou bien aussi dans la flamme d'une lampe de Berzelius, on peut suivre, à l'aide d'un microscope grossissant quarante fois, toutes les phases de cette métamorphose, depuis la croûte effritée de l'essai

jusqu'à son centre qui n'a subi aucune altération. On reconnaît dans la zone, dont l'aspect fritté indique qu'elle a été calcinée au rouge, une roche ordinairement remplie de glandes et de fragments amygdaloïdes, douée de la ressemblance la plus complète avec les basaltes amygdaloïdes qui coupent le trapp d'Esja, près de Hruni, et dans beaucoup d'autres endroits de l'Islande. Cette ressemblance est telle, qu'elle s'étend jusqu'à la croûte extérieure de ces groupes de cristaux artificiels qui ressemble totalement à celle des cristaux naturels. La position même des cristaux est encore la même dans les glandes artificielles que dans les naturelles. Quelquefois il arrive que, dans la masse calcinée, il se forme de brillants cristaux de chabasite avec les stries caractéristiques de ce fossile, autour desquels s'est déposée une couche de chabasite cristalline, puis une espèce de salbande qui les sépare de la roche primitive et amorphe.

Il est facile d'expliquer maintenant la richesse si extraordinaire de l'Islande en roches zéolithiques amygdaloïdes, puisque peu de pays réunissent autant qu'elle toutes les conditions nécessaires à leur formation. On n'a qu'à jeter les yeux sur les parois verticales des roches pyroxéniques si élevées qui garnissent les côtes, pour acquérir une idée nette de cette grande métamorphose. Il n'est pas rare d'y rencontrer des filons de trapp de plus de 1 000 pieds de haut, qui traversent tout le bâti, tantôt massif, tantôt stratifié, de la montagne, et qui s'y divisent en innombrables troncs dont les embranchements s'étendent jusque dans les immenses couches de tuf, de telle façon qu'il n'est pas possible de douter que ce trapp qui coupe et couvre le tuf, ne soit produit par l'extravasation du filon principal et en fusion, à travers les couches de cette roche. Il est clair que là où d'autres circonstances ne l'ont pas altéré, l'effet du trapp en fusion est d'autant plus considérable que sa masse était plus grande, ou celle du tuf, plus petite.

On peut quelquefois encore reconnaître l'aspect primitif

des couches de tuf transformé en roche amygdaloïde, dans les monceaux anguleux ou arrondis qu'elle enferme. Ces roches passent si insensiblement à l'état de trapp compacte, qu'il est impossible de saisir entre elles un point de séparation. On retrouve ici, mais sur une immense échelle, le passage d'une roche désagrégée et isolée en eau, à l'état de roche presque anhydre, par tous ces degrés caractéristiques des espèces zéolithiques, que nous avons observés en petit, sur un échantillon de palagonite chauffé au rouge. Il est en conséquence impossible d'admettre des causes purement plutoniennes ou purement neptuniennes qui aient produit les roches zéolithiques de l'Islande. Les roches amygdaloïdes sont le produit définitif de toute une série de métamorphoses successives. On voit d'abord apparaître une roche toute plutonique, avec excès de base, qui passe ensuite soit sur place, ou bien aussi sur les points où elle a été transportée en débris, qui passe, disons-nous, à l'état de palagonite, ou de tuf palagonitique, sous l'influence d'une cause neptunienne. Ensuite, et souvent après un long espace de temps, surviennent de nouvelles roches plutoniennes dont le contact change la palagonite en roche amygdaloïde zéolithique. L'action neptunienne, mais cette fois sous forme de gaz et de vapeur d'eau, s'exerce ensuite sur cette dernière roche en produisant des effets sur lesquels nous reviendrons plus bas, parce qu'ils constituent la dernière phase de toutes ces métamorphoses successives.

S'il est facile de se rendre compte de toutes ces altérations vis-à-vis des roches amygdaloïdes zéolithiques, il devient, en échange, bien difficile d'expliquer l'apparition des zéolithes dans les trapps et les basaltes compactes où elles doivent avoir été soumises à une température bien supérieure à celle que nos recherches ont prouvé être nécessaire pour transformer la palagonite en zéolithe. On peut cependant expliquer ce phénomène à l'aide d'une expérience qui paraît donner la clef de la formation de tous les

silicates hydratés dans les roches d'origine plutonique. Il n'y a qu'à jeter un mélange en poudre fine, fait avec 0,2 partie de chaux et 1,0 d'acide silicique, dans 9 parties de potasse caustique en fusion dans une capsule d'argent. On chauffe le tout au rouge durant quelques instants et on le laisse refroidir lentement. Quand on traite par l'eau le produit de cette calcination, on découvre tout un réseau de cristaux prismatiques, longs souvent de 4 à 5 lignes, et déposés en partie contre les parois de la capsule. Ces cristaux sont du silicate calcique, $\frac{2}{3}$ mêlé avec un peu de carbonate calcique, et ils ont la formule

$$\dot{C}a_3 \dddot{S}i_2 + Aq,$$

puisque leur analyse a donné les nombres suivants :

	74
Acide silicique	27,215
Oxyde calcique..................	22,241
Oxyde potassique................	0,733
Eau dégagée à 109 degrés centigrades.	36,915
Eau dégagée au rouge............	9,508
Carbonate calcique..............	2,603
	99,215

La reproduction artificielle de ce minéral si bien cristallisé, et plus encore sa formation dans des circonstances si extraordinaires, présentent un haut intérêt pour la géologie.

On a effectivement à faire, ici, à un silicate hydraté qui, non-seulement prend naissance sous l'influence d'une chaleur rouge, mais aussi peut être isolé, et perd alors déjà, à 109 degrés centigrades, les $\frac{4}{5}$ de son eau, et le reste, audessous du rouge. Nous reviendrons plus tard, dans un travail détaillé, sur cette découverte, unique encore dans son genre, et dont les conséquences sont aussi multipliées qu'importantes. En attendant, qu'il nous suffise de dire que cette découverte prouve que la métamorphose zéolithique, qu'on

voit en général suivre la métamorphose palagonitique, peut aussi avoir lieu sous l'influence d'une température très-élevée, quand son action est accompagnée et suivie de celle de l'eau. Il suffit, pour s'en convaincre, d'ajouter une nouvelle portion de basalte en poudre, à celui qu'on a déjà fait fondre au rouge, avec la potasse, pour obtenir ensuite, par le lavage, un mélange de palagonite et de ces cristaux zéolithiques de silicate calcique hydraté. La nature nous offre aussi en Islande, et, plus souvent encore, aux îles Féroë, des glandes zéolithiques pleines d'un tuf palagonitique qui ne présente pas les caractères de cette seconde métamorphose plutonique. J'ai rapporté, des îles Féroë, un échantillon, gros comme le poing, d'une roche présentant ce caractère; il est formé de desmine groupée en aiguilles concentriques autour d'un noyau de tuf palagonitique non altéré, et entourée par la même substance.

Ces recherches et ces observations font comprendre sans peine comment il arrive qu'on rencontre des cristaux bien déterminés d'alumine et d'augite, ainsi que d'autres zéolithes, au milieu d'une pâte palagonite hydratée. Ces minéraux anhydres, nés sous l'influence plutonique, ont une composition telle, qu'elle ne peut être altérée par l'action de l'eau, ce qui permet de les trouver intacts au milieu des produits zéolithiques et palagonitiques de ces métamorphoses. A la Pferdakopf, dans les montagnes du Rhœn, on rencontre des phénomènes analogues, à ceci près, que là domine la dernière métamorphose produite par l'action de la vapeur d'eau et des autres gaz volcaniques. Ces recherches expliquent encore facilement la formation des zéolithes dans les roches pyroxéniques, puisqu'elles établissent qu'elle peut y avoir lieu, comme l'expérience directe le prouve, même dans la roche en pleine fusion, si elle est assez chargée d'alcalis en excès. L'observation des roches montre, d'autre part, que la palagonite nécessaire à la métamorphose des silicates avec excès de base, ne manque jamais

dans les roches pyroxéniques à zéolithes. C'est la portion amorphe des basaltes, qui se gélatinise au contact des acides, qu'on envisage comme la partie zéolithique de ces roches.

3. Métamorphose des roches sous l'influence pneumatolytique.

Cette rubrique comprend tous les nombreux produits nés de l'action des vapeurs et des gaz volcaniques sur les roches que nous venons de passer en revue. Tous ces produits, fort importants en eux-mêmes, le sont encore plus pour le géologue, parce qu'il peut suivre directement toutes les phases de leur production. Pour comprendre ce qui se passe durant cette action, il faut se rappeler que la plupart des montagnes sont composées d'un mélange tout mécanique de parties solides et liquides, en sorte que l'action exercée sur ces mélanges, par les roches en fusion, doit être double, et même, sous l'influence du temps, peut devenir plus tard toute différente de ce qu'elle était au début. D'emblée, les roches en fusion n'ont fait que volatiliser l'eau, et ce n'est que lorsqu'elle eut complétement disparu, que leur température pouvant se communiquer aux roches sur lesquelles elles coulaient, leur altération plutonique réciproque a pu avoir lieu. Ces simples considérations expliquent facilement les anomalies apparentes que présentent les phénomènes de contact plutoniens. On peut expliquer tous les phénomènes analogues en les rangeant dans trois classes. A la première, appartiennent tous ceux qui ont pris naissance sous l'influence d'une roche en fusion aussi peu chaude, et animée du mouvement le plus lent possible, et entrant en contact avec une roche pleine de cavités et de nappes d'eau fréquemment renouvelée. Toutes les causes capables d'empêcher l'action du feu sur une roche, sont réunies ici. Sous l'influence du premier contact, la roche encore liquide se couvre d'une croûte de refroidissement, d'apparence souvent vitreuse, scoriacée, ou obsidiennique, qu'on

remarque fréquemment à la surface de certains filons de basalte. Comme la croûte solidifiée conduit mal la chaleur, et que d'ailleurs le sol placé au-dessous d'elle est constamment baigné par de la vapeur d'eau, la lave ne lui communique point sa chaleur, en sorte qu'il est physiquement impossible que les deux roches subissent une métamorphose plutonique.

La seconde classe comprend tous les cas où les conditions examinées dans la première s'affaiblissent ou disparaissent totalement. On en trouve beaucoup d'exemples en Islande; moins dans nos basaltes. Les roches exemptes d'eau pouvant entrer en contact direct sont soumises à une température très-élevée, et les produits de cette action varient tout naturellement avec la nature de la roche échauffée. Dans ces conditions, le tuf palagonitique, qui fond facilement, se change en basalte et en conglomérat zéolithique; le calcaire passe à l'état de silicate surbasique, qui est la matière première des roches palagonitiques, tandis que le grès, ainsi qu'on le voit à la Blaue Kuppe près d'Eschwege, se fritte en prenant l'aspect du hornstein, et laisse passer la lave au travers d'ouvertures et de fentes capillaires.

A la troisième classe appartiennent tous les cas dans lesquels on est forcé d'admettre que la roche en fusion a été en contact avec de l'eau qui, sous l'influence d'une énorme pression, était arrivée à la chaleur rouge. En Islande, on observe certains cas géologiques qui ne sont explicables que par cette hypothèse, et sur lesquels nous reviendrons ailleurs.

Il est donc probable qu'un dégagement plus ou moins violent de vapeur d'eau a précédé la plupart des phénomènes de fusion. Les éruptions et les tremblements de terre sont les effets mécaniques de la vapeur, dont les fumaroles représentent les effets chimiques. L'étude chimique de ces dernières est donc très-intéressante pour la théorie des volcans. En effet, l'observation des phénomènes volcaniques

secondaires qu'on rencontre dans les solfatares, les geysers et les thermes, permet de remonter directement à la source de ceux qui se passent dans le sein des roches mêmes.

La portion la plus importante de cette étude est l'examen des exhalaisons qui s'échappent des fumaroles, et qui sont le dernier produit des grandes catastrophes volcaniques.

On trouve dans ces exhalaisons, surtout parmi les gaz, les acides carbonique, chloride hydrique, sulfide hydrique, sulfureux, de la vapeur de soufre, de l'hydrogène libre; puis aussi, mais non pas comme produits nés des volcans, du nitrogène, de l'oxygène et de l'ammoniaque. Je n'ai jamais pu y découvrir la moindre trace d'oxyde carbonique, non plus que des hydrogènes carbonés, quoique je me servisse d'une méthode qui me permettait de manifester jusqu'à quelques millièmes de ces gaz.

Le caractère chimique des fumaroles dépend de la nature du gaz qui y prédomine. Les fumaroles à chloride hydrique, si développées autour des volcans d'Italie, où elles sont accompagnées en général d'abondants sublimés de chlorure sodique, sont de peu d'importance en Islande. Je n'y ai trouvé le chloride hydrique libre que dans les fumaroles nées quelques mois auparavant lors de la dernière éruption de l'Hékla, ainsi que dans les sources de vapeur qui jaillissent du courant de lave qui s'est formé alors. A l'époque où je visitai ce volcan, peu de temps après sa dernière éruption, il avait déjà tellement repris sa tranquillité primitive, que je dus recueillir au fond de ses crevasses fumantes, et avec une pompe à air, les gaz qui s'en dégageaient, et qui, malgré cette précaution, s'étaient déjà mélangés avec l'air. L'eau qui se condensait dans les appareils où l'on menait les gaz, retenait des traces de chloride hydrique, trop faibles pour être déterminées, ce qui fait qu'elles ont été indiquées comme telles dans ces analyses :

	I. FUMAROLE du grand cratère de l'Hékla. 75	II. FUMAROLE du grand cratère de l'Hékla. 76	III. FUMAROLE du courant de lave de 1845. 77
Nitrogène.........	81,81	82,58	78,90
Oxygène..........	14,21	16,86	20,09
Acide carbonique...	2,44	0,56	1,01
Sulfide hydrique....	0,00	»	»
Acide sulfureux....	1,54	»	»
Chloride hydrique..	»	»	»
Non déterminé.....	»	»	»
Oxyde carbonique..	»	»	»
Hydrogène carboné.	»	»	»
	100,00	100,00	100,00

Ces gaz volcaniques sont donc un mélange d'acide carbonique et de chloride hydrique, auquel s'ajoute quelquefois encore de l'acide sulfureux. La proportion de ces gaz devient si minime dans les fumaroles du courant de lâve, qu'on n'en retrouve plus guère de traces que dans le produit de la condensation des vapeurs qui s'en dégagent. Ce fait est expliqué tant par la composition des produits solides et liquides des fumaroles du cratère de l'Hékla, formé en 1845, que par celle du courant de lave inférieur qui en est sorti. Voici quelle est la composition du sable humide qui entoure les masses de soufre fondu qui garnissent l'intérieur du cratère le plus élevé et le plus considérable :

	78
Soufre........................	58,272
Sulfate calcique..................	0,796
$\ddot{A}l + Al\,Cl_3$	0,425
Chlorure ferreux...............	0,282
Chlorure calcique...............	0,650
Chlorure magnésique............	0,056
Chlorure potassique.............	0,452
Chlorure sodique...............	0,024
Chlorure ammonique............	0,005
Eau	9,402
Débris de lave................	29,636
	100,000

A l'exception du chlorure ammonique, dont l'air a fourni l'ammoniaque, tous ces produits sont les mêmes que ceux qu'on obtient en faisant agir les acides sulfureux et chloride hydrique des fumaroles sur la roche du cratère. Les enduits salins qu'on trouve épars au fond du plus grand cratère ont un tout autre caractère; comme ils sont appliqués contre la roche non décomposée, il est clair qu'ils ne peuvent être autre chose que le produit d'une sublimation. Un de ces enduits était composé comme il suit :

	79
Chlorure sodique	5,65
Sulfate calcique	63,41
Sulfate magnésique	12,68
Sulfate sodique	16,78
Sulfate potassique	0,88
	99,40

Comme les sulfates sont incapables de sublimation, il est clair que la base de ces sels a dû être entraînée d'abord sous forme de chlorure, qui a passé plus tard à l'état de sulfate, en abandonnant son chlore sous l'influence de l'action simultanée de l'acide sulfureux et de la vapeur d'eau. Nous avons retrouvé les chlorures en excès dans les produits d'une fumarole du courant de lave inférieur, caractérisée par l'absence complète d'acide sulfureux. Voici les résultats de l'analyse que nous en avons faite sur des échantillons recueillis peu de mois après la dernière éruption :

	80	81
Chlorure ammonique	81,68	74,32
$4\ddot{Fe} + Fe\,Cl_3$	5,04	6,75
$4\ddot{Al} + Al\,Cl_3$	3,73	0,28
Chlorure magnésique	1,69	5,45
Chlorure calcique	0,53	4,63
Chlorure sodique	1,73	2,33
Chlorure potassique	0,53	0,70
Acide silicique	0,95	0,25
Eau et débris de roche	3,12	5,29
	99,00	100,00

La formation de ces mélanges salins est tout à fait la même que celle des autres produits cratérigénés que nous venons d'examiner. Il n'y a de différence entre eux que celle qu'apporte l'ammoniaque, qui leur a été fournie tant par l'air, ainsi que je l'ai prouvé ailleurs (1), que par l'herbe que la lave a brûlée en passant sur le sol (2).

Il ne peut y avoir le moindre doute sur l'origine du chloride hydrique, qui est évidemment produit par l'action que la vapeur d'eau exerce au rouge, en présence des silicates, sur le chlorure sodique qu'on trouve dans le foyer de tous les volcans; tandis que le chlorure hydrique se dégage d'un côté, la soude formée de l'autre s'unit aux silicates. On n'a pas même besoin, pour expliquer cette décomposition, d'admettre que la vapeur d'eau a agi sur le chlorure sodique libre, puisqu'on trouve une quantité appréciable de chlore dans la lave qui a été vomie, en 1845, par l'Hékla, et sur laquelle on a recueilli le sublimé dont nous avons indiqué plus haut la composition. L'analyse a prouvé que la lave, prise au cratère même, contient 0,246 de chlore, et à l'autre bout du courant 0,447 de chlore, pour 100 de son poids.

La cause qui imprime aux fumaroles chlorhydriques le caractère de phénomènes permanents, est le peu de profondeur du foyer volcanique qui les produit; car, dans le cas où il s'enfonce, le chloride hydrique, en agissant sur les roches qu'il rencontre sur son passage, s'y combine avec leurs bases, en produisant des composés qui, ne pouvant se volatiliser que sous l'influence d'une très-haute température, ne pourraient pas apparaître à la surface du sol. Voilà pourquoi ces fumaroles, qui apparaissent comme conséquence immédiate des grandes éruptions volcaniques, dis-

---

(1) *Liebig's Annalen,* tome LV, page 70.

(2) Nous avons trouvé que chaque mètre carré de prairie fournit à la distillation une quantité d'ammoniaque correspondant à 223gr,3 de chlorure ammonique.

paraissent bientôt avec elles, et ne persistent que dans le cas où la lave continue à arriver jusqu'à la surface du sol, telle quelle, ou bien sous la forme de scories.

Là où ces conditions manquent, tous ces phénomènes se passent bien au-dessous de la surface du sol où ils donnent naissance aux eaux minérales. Telle est certainement l'origine des eaux thermales de l'Islande, puisqu'on en reproduit tous les sels en faisant agir les gaz des volcans sur les roches qui en forment les parois.

Les fumaroles sulfureuses ont une tout autre origine et sont beaucoup plus durables, puisque, nées sous l'influence des grandes éruptions volcaniques, elles subsistent encore souvent des siècles après elles. Nulle part on ne peut mieux étudier la formation de ces fumaroles qu'en Islande à cause de son excessive richesse en gigantesques solfatares et geysers, qui en représentent les deux phases principales. Il faut cependant nous restreindre encore ici, en sorte que nous ne parlerons que de celles de nos recherches qui ont trait à la relation de ces phénomènes avec la cause de l'action volcanique primitive.

Prenons pour point de départ l'étude des gaz qui se dégagent de la boue toute bouillante qui forme le sol des solfatares, ou qui s'élancent en jets puissants au travers des roches qu'ils ont fendues. C'est à la solfatare du Krisuvik que ces phénomènes sont les plus brillants. La source de vapeurs qui jaillit à quelques centaines de pieds de hauteur au-dessus du groupe principal des sources de la vallée, s'élance avec une telle violence hors de l'amas pierreux qui forme la côte de cette colline, qu'il entraîne avec un effroyable fracas des pierres aussi grosses que le poing. Ce jet contient sur 100 parties 82,30 de vapeur d'eau, et 17,70 d'un mélange gazeux formé aussi, sur 100 parties, des corps suivants :

	82
Acide carbonique	87,43
Sulfide hydrique	6,60
Hydrogène	4,30
Nitrogène	1,67
Oxyde carbonique	»
Hydrogène carboné	»
	100,00

En sorte que voici sa composition totale :

	83
Vapeur d'eau	82,30
Acide carbonique	15,47
Sulfide hydrique	1,17
Hydrogène	0,76
Nitrogène	0,30
	100,00

D'après un cubage qui ne peut être qu'approximatif, ce jet seul dégage en vingt-quatre heures 223 kilogrammes de sulfide hydrique, 12 kilogrammes d'hydrogène pur et une quantité de vapeur dont la force totale est à peu près égale à celle de 30 chevaux.

Immédiatement à côté de cette source s'en trouve une seconde, presque aussi forte, dont le gaz possède, à peu de chose près, la même composition, ainsi que l'indique cette analyse :

	84
Acide carbonique	88,24
Sulfide hydrique	6,97
Hydrogène	4,10
Nitrogène	0,69
Oxyde carbonique	»
Hydrogène carboné	»
	100,00

A un quart de lieue de cet endroit et en venant de Reykjavik, on trouve au fond de la vallée les premières éruptions

gazeuses. C'est là qu'on remarque, au bord d'une prairie dans laquelle les voyageurs tendent en général leurs tentes, un certain nombre de cavités remplies de boue toute bouillante, entre lesquelles jaillit avec une violence extraordinaire un puissant courant de vapeur. Quoiqu'il n'y eût autour du jet de vapeur qu'une étroite bande de terre constamment baignée de brûlantes vapeurs, nous réussîmes cependant, en passant sur les croûtes de gypse qui séparent ces bassins en ébullition, à recueillir un échantillon du gaz du jet, qui présente la composition suivante :

	83
Nitrogène	0,50
Acide carbonique	79,07
Sulfide hydrique	15,71
Hydrogène	4,72
Oxyde carbonique	»
Hydrogène carboné	»
	100,00

L'incroyable violence avec laquelle ces gaz se dégagent du sol, accompagnés de torrents de vapeur, permet d'envisager ces sources comme la bouche principale des fissures et des canaux qui répandent le gaz des fumaroles dans le sol environnant dont il provoque la métamorphose. Comme le caractère essentiel des produits solubles nés de cette action est d'offrir une réaction acide provoquée par la formation de l'acide sulfurique, on ne trouve pas, dans le sol de ces solfatares, la moindre trace de carbonates alcalins, non plus que de dépôts siliceux. L'acide carbonique ne prend aucune part à l'action qui, dans ce cas, est tout entière provoquée par le sulfide hydrique et l'acide sulfureux qui, aidés par l'eau bouillante, attaquent les roches. J'ai traité plus au long de cette action dans un travail publié, *Liebig's Annalen,* tome LXII, page 1, sur les phénomènes pseudo-volcaniques de l'Islande. L'analyse des gaz qui se dégagent

du sol brûlant des fumaroles, ou bien du sein de ses bassins d'eau ou de boue, prouve que c'est bien le sulfide hydrique seul qui préside à cette action, puisqu'elle indique que tandis que la proportion si considérable de l'acide carbonique ne varie pas, celle de l'hydrogène croît à mesure que celle du sulfide hydrique diminue. Les analyses suivantes, exécutées sur le gaz recueilli dans ces petites flaques d'eau bouillante clair-semées à la surface du sol boueux de la solfatare du Krisuvik, établissent nettement cette diminution dans la proportion du sulfide hydrique :

	86	87
Nitrogène	1,80	1,44
Acide carbonique	88,54	86,92
Sulfide hydrique	1,79	3,28
Hydrogène	7,87	8,36
Oxyde carbonique	»	»
Hydrogène carboné	»	»
	100,00	100,00

Nous donnons encore ici l'analyse d'un gaz recueilli à Reykjahlidh, tout au nord de l'Islande, et que nous avons obtenu en faisant sortir artificiellement un courant de vapeur au travers du sol boueux et brûlant d'un vaste champ de fumaroles. Il est remarquable par la forte proportion d'hydrogène qui s'y trouve :

	88
Nitrogène	0,72
Acide carbonique	50,00
Sulfide hydrique	24,12
Hydrogène	25,14
Oxyde carbonique	»
Hydrogène carboné	»
	99,98

Ces recherches prouvent combien on a eu tort de nier l'existence des gaz combustibles dans les exhalaisons volcaniques;

elles anéantissent toutes les objections qu'on a faites à la vieille théorie des volcans émise par Davy. Si, au contraire, d'accord avec cette théorie, on admet que les laves ainsi que les phénomènes ignés qui les accompagent, sont le produit de la décomposition de l'eau sous l'influence des métaux terreux et alcalins qui lui enlèvent son oxygène, on trouve, juste à l'inverse de ce qu'admettent les théories actuelles, que la quantité d'hydrogène dégagée par les volcans peut être en rapport direct avec le développement des laves qu'ils ont produites. Le cubage rapporté plus haut établit qu'une seule des sources gazeuses de Krisuvik donne environ 12 kilogrammes d'hydrogène en vingt-quatre heures. En admettant que toutes les autres innombrables sources de ces champs de fumaroles ne fournissent qu'une quantité de gaz cent fois plus considérable, estimation bien certainement de beaucoup au-dessous de la réalité, il devient cependant possible de prouver, par le calcul, que la quantité de lave équivalente à ce dégagement d'hydrogène suffit pour produire entre les deux dernières éruptions de l'Hékla toute la lave qui a coulé en 1845. On ne peut plus non plus attaquer la théorie de Davy en soutenant que les cratères ne vomissent pas des flammes pendant les grandes éruptions. En effet, si, en partant de la composition trouvée au gaz des fumaroles, on calcule la température qu'il doit produire en brûlant, on trouve qu'elle est de 152 degrés centigrades, et par conséquent bien inférieure à celle qui est nécessaire pour enflammer l'hydrogène.

Par conséquent, et comme d'ailleurs ces gaz ne s'enflamment qu'au rouge, et qu'ils ne produisent, en brûlant alors, qu'une température de 152 degrés centigrades au plus, il est tout naturel que leur présence échappe à l'œil au sein du foyer embrasé.

Comme nous avons, de plus, indiqué aussi que la formation de la palagonite était accompagnée par un dégagement d'hydrogène, il semble impossible de douter de l'ori-

gine de ce gaz. Cependant la composition du mélange gazeux est telle, qu'elle amène à conclure que l'hydrogène des volcans n'est pas plus produit par la décomposition de l'eau, sous l'influence des métaux terreux et alcalins, que sous celle de la formation de la palagonite. La raison en est que chacune de ces actions suppose une température sous l'influence de laquelle l'hydrogène ne peut pas subsister, en présence de l'acide carbonique, sans l'attaquer en le faisant passer à l'état d'oxyde carbonique, qu'on ne retrouve pas dans le mélange gazeux.

Le sulfide hydrique est, ainsi que l'acide sulfureux, aussi un des produits des solfatares. Comme ce dernier gaz se dégage toujours avec de l'eau, dans laquelle il se dissout, il devient impossible de le recueillir à l'état gazeux, et on ne le retrouve que dans les eaux condensées autour de ces sources gazeuses, où l'odeur, de même aussi que l'iode, en trahissent la présence en assez grande quantité. Comme l'acide sulfureux et le sulfide hydrique ne peuvent pas se rencontrer sans se décomposer mutuellement, en donnant naissance à du soufre, ils ne peuvent point exister simultanément dans un mélange gazeux, et cependant on les retrouve assez souvent, tout près l'un de l'autre, dans le même champ de fumaroles.

Quoique la présence de l'hydrogène n'eût pas encore été reconnue jusqu'ici dans les gaz volcaniques, on a voulu mettre leur formation en rapport, partiel du moins, avec la décomposition de certaines substances organiques. Ce rapport est impossible, puisque les gaz qui se dégagent des matières organiques en décomposition ou bien soumises à l'action du feu, ont une composition toute différente. Nous allons le prouver, à l'aide de quelques analyses, tant de gaz d'éclairage extrait de la houille que d'autres mélanges gazeux inflammables qui s'étaient formés naturellement aux dépens de matières organiques.

Gaz de marais provenant de l'étang du Jardin botanique de Marbourg.

	89	
	En été.	En hiver.
Nitrogène	49,39	18,03
Oxygène	0,17	»
Acide carbonique	3,10	5,36
Gaz des marais	47,37	76,61
Hydrogène	»	»
Oxyde carbonique	»	»
Gaz d'éclairage	»	»
	100,00	100,00

Gaz tiré d'un puits artésien foré près de Hanovre, et donnant de l'eau salée et de l'huile de pétrole.

	90
Nitrogène	25,12
Oxygène	»
Acide carbonique	14,41
Sulfide hydrique	3,18
Gaz des marais	56,61
Vapeur de pétrole	0,68
Hydrogène	»
Oxyde carbonique	»
	100,00

Gaz du sel décrépitant de Wielieczka.

	91
Nitrogène	10,35
Oxygène	2,98
Acide carbonique	2,00
Gaz des marais	84,60
Hydrogène	»
Oxyde carbonique	»
Gaz d'éclairage	»
	100,00

Gaz des marais provenant des dépôts de houille d'Obernkirchen (1).

	92
Nitrogène	7,16
Oxygène	0,45
Acide carbonique	2,61
Gaz des marais	97,53
Hydrogène	»
Oxyde carbonique	»
Gaz d'éclairage	»
	107,75

Gaz des eaux thermales d'Aix-la-Chapelle.

	SOURCE DE L'EMPEREUR. 93		SOURCE DE CORNÉLIUS. 94	
	Gaz qui se dégage de l'eau.	Gaz en dissolut. dans l'eau.	Gaz qui se dégage de l'eau.	Gaz en dissolut. dans l'eau.
Nitrogène	66,98	9,00	81,68	7,79
Oxygène	»	1,23	»	»
Acide carbonique	30,89	89,40	17,60	92,21
Sulfide hydrique	0,31	»	»	»
Gaz des marais	1,82	0,37	0,72	»
Hydrogène	»	»	»	»
Oxyde carboniq.	»	»	»	»
Gaz d'éclairage	»	»	»	»
	100,00	100,00	100,00	100,00

	Bain de Quirinus. 95	Source des Roses. 96
Nitrogène	6,41	9,14
Oxygène	0,08	»
Acide carbonique	93,25	90,31
Sulfide hydrique	»	»
Gaz des marais	0,26	0,55
Hydrogène	»	»
Oxyde carbonique	»	»
Gaz d'éclairage	»	»
	100,00	100,00

(1) Il a été extrait du même trou de sonde qui a fourni à Bischof le gaz de ses analyses.

Gaz en dissolution dans l'eau sulfureuse de Nenndorf.

	Source à boire. 97	Source sous la voûte. 98	Source des bains. 99
Nitrogène..........	17,30	19,71	23,91
Oxygène..........	»	»	»
Acide carbonique...	69,38	68,29	72,63
Sulfide hydrique....	11,86	11,72	3,29
Gaz des marais.....	1,46	0,28	0,17
Hydrogène........	»	»	»
Oxyde carbonique...	»	»	»
Gaz d'éclairage.....	»	»	»
	100,00	100,00	100,00

Gaz de houille purifiée d'une usine anglaise.

	100
Nitrogène......................	2,46
Oxygène.......................	»
Acide carbonique.................	3,68
Sulfide hydrique.................	traces.
Gaz des marais..................	35,02
Hydrogène......................	45,71
Oxyde carbonique................	6,65
Gaz élayle......................	3,51
Gaz didétryle....................	2,97
	100,00

Ces analyses, auxquelles nous pourrions en joindre une foule d'autres, prouvent que ce qui caractérise les gaz volcaniques, c'est l'absence de tous les gaz carbonés combustibles qu'on rencontre toujours dans les produits de la destruction des matières organiques, sous l'influence de la putréfaction ou du feu.

Du moment qu'il est établi que les gaz des solfatares ne peuvent point avoir une origine organique, il devient inutile de recourir à une hypothèse quelconque pour en expliquer la formation; puisque l'expérience prouve de même

qu'ils prennent naissance toutes les fois que de la vapeur de soufre et d'eau frappe ensemble des roches pyroxéniques incandescentes. Quand on fait passer des vapeurs de soufre sur du basalte, ou toute autre roche pyroxénique chauffée au rouge, le soufre s'unit avec son oxyde ferrique. Cette combinaison s'effectue en produisant du sulfure ferreux qui reste dans la roche, tandis que l'oxygène de l'oxyde ferrique brûle une portion de soufre avec lequel il se dégage à l'état d'acide sulfureux. Lorsqu'ensuite on dirige sur cette roche sulfurée chauffée au rouge-brun, de la vapeur d'eau, celle-ci se décompose au contact du sulfure ferreux, en produisant de l'oxyde ferrosoferrique qui reste dans la roche, et du sulfide hydrique qui se dégage en abondance. Si la température est plus élevée que le rouge-brun, quand même ce ne serait que de peu de degrés, une portion du sulfide hydrique se décompose en ses éléments, qu'on retrouve dans les gaz sous forme d'hydrogène libre et de vapeur de soufre. Les basaltes du Stempelskop, près de Marbourg, après avoir été chauffés au rouge dans la vapeur de soufre et exposés ensuite à une température élevée, à l'action de la vapeur d'eau, dégagèrent un gaz composé de :

Sulfide hydrique..................	93,99
Hydrogène.......................	6,01
	100,00

Ces expériences expliquent sans peine tout ce qui se passe dans les solfatares. On sait que presque toutes les éruptions volcaniques sont accompagnées de dépôts de soufre. Il est probable que ce soufre naît de l'action du foyer volcanique sur des combinaisons sulfurées décomposables. Quelle que soit son origine, dès que la vapeur de soufre atteint des roches pyroxéniques incandescentes, elle leur fait subir la métamorphose qui donne naissance au dégagement d'acide sulfureux. A mesure que la température du volcan diminue, la zone qui vient de produire l'acide sulfureux entre dans une nouvelle

phase. Les combinaisons du soufre avec le fer, et probablement aussi avec les métaux alcalins et terreux contenus dans la roche, donnent naissance, sous l'influence de la vapeur d'eau, à du sulfide hydrique, ainsi qu'à ses produits de décomposition, savoir : l'hydrogène et la vapeur de soufre.

Les deux produits sulfurés des volcans possèdent donc une même origine qui explique sans peine l'apparition simultanée de ces deux gaz sur des points assez peu distants du sol des fumaroles. Cette découverte rend aussi compte de l'ordre suivant lequel se succèdent les phénomènes présentés par les fumaroles. On y voit apparaître d'abord l'acide sulfureux seul, auquel succède bientôt le sulfide hydrique qui, en se décomposant avec lui, donne naissance à tous ces phénomènes caractéristiques des solfatares. Le sol, traversé par la vapeur d'eau, se remplit de dépôts de soufre et s'imbibe d'acides qui, en lui enlevant de la potasse, de la soude, de la magnésie, de la chaux, de l'oxyde de fer, et même de l'oxyde aluminique sous forme de sulfates, change la roche en argile, quelle que soit, d'ailleurs, sa nature première, pyroxénique ou trachytique.

A cette action destructive succède un mouvement réparateur qui se développe précisément dans le rapport où diminue la production de l'acide sulfureux: à mesure que l'action volcanique diminue, la production du sulfide hydrique devient plus abondante. La réaction acide de l'eau qui imbibait le sol, disparaît et fait place à une réaction alcaline, due aux sulfures alcalins que produit le sulfide hydrique, qui agit maintenant tout à fait seul. Dès que le sol cesse d'être acide, l'acide carbonique agit sur les roches et produit ces bicarbonates alcalins qui, dissolvant l'acide silicique, permettent aux geysers d'élever leurs merveilleuses constructions, qui sont bien le produit le plus grandiose des sources volcaniques de l'Islande. Nous avons développé ailleurs les lois si simples qui président à cette métamorphose.

Les derniers produits, dans l'ordre chronologique de ces phénomènes, sont les sources chargées d'acide carbonique; elles se présentent fort longtemps encore après les éruptions, et paraissent être exclusivement propres à la partie ouest de l'Islande.

Quand je visitai, en 1845, les champs de fumaroles des cratères de l'Hékla, peu de temps après son éruption, je les trouvai dans la période que j'envisage être la première phase des effets consécutifs des actions volcaniques. Les gaz qui s'en dégageaient ne contenaient pas la moindre trace de sulfide hydrique; mais ils étaient accompagnés par d'abondants sublimés de soufre, et tellement chargés d'acide sulfureux, que l'odorat avertissait de sa présence bien longtemps avant qu'on fût en vue du cratère. Il est vrai qu'en approchant un cigare allumé de l'orifice des fumaroles, on y faisait naître cet épais nuage blanc que Piria regarde comme la preuve des traces, même les plus faibles, de sulfide hydrique; mais cependant, comme la vapeur de soufre produit aussi le même phénomène lorsqu'elle est mélangée avec la vapeur d'eau, et que tous les autres réactifs n'indiquent pas la présence de sulfide hydrique dans ces gaz volcaniques, nous ne pouvons point l'y admettre. J'ai retrouvé tous ces phénomènes au Vésuve, quand je le visitai en 1843, à l'époque où, après un long repos, il se remit en activité en vomissant, de son cratère, des jets de vapeurs revenant à des espaces de temps assez réguliers, et projetant au dehors, avec un terrible fracas, des laves qui ne tendaient pas à se solidifier en scories. D'après les renseignements, fort incomplets, il est vrai, que nous avons recueillis en Islande, sur la dernière éruption du Krafla et du Leirhnuckr dans le siècle passé, elle aurait aussi été accompagnée des mêmes phénomènes.

Comme l'activité de ces deux volcans est à peu près nulle actuellement, nous n'avons aussi retrouvé dans les immenses solfatares qui les entourent, que les produits de la

seconde phase des effets consécutifs des éruptions, c'est-à-dire que la quantité d'acide sulfureux est très-petite, relativement aux torrents de sulfide hydrique qui, comme au Krisuvik, au sud-ouest de l'Islande, se dégage du sol, ainsi que des flaques d'eau trouble et bouillante qui le couvrent.

La dernière phase des effets consécutifs embrasse tous les phénomènes des geysers. Nulle part on ne peut mieux en suivre le développement chronologique qu'à la fameuse source de Haukadalr, communément appelée Grand-Geyser. Le cratère de cette source s'élève au-dessus d'un sol à fumaroles encore en activité, qui est mis à nu au nord-ouest par l'action des eaux. C'est au tuf palagonitique facilement décomposable, que le Grand-Geyser emprunte, comme toutes les autres sources analogues, l'acide silicique avec lequel il forme son manteau de geysérite. Les jets de vapeur qui jaillissent ici de l'argile des fumaroles, présentent tous les caractères extérieurs, ainsi que les effets de ceux des solfatares du Krusivik et du Reykjahlidh; toute la différence existant entre eux, c'est que, comme on ne trouve plus au Grand-Geyser la moindre trace d'acide sulfureux, il ne s'y dépose plus de soufre en quantité notable. La composition que voici des gaz qui se dégagent des fumaroles du geyser, indique suffisamment l'identité de leur origine avec celle des autres fumaroles :

	101
Nitrogène	84,11
Acide carbonique	8,92
Hydrogène	6,59
Sulfide hydrique	0,38
Oxyde carbonique	»
Gaz des marais	»
Oxygène	»
	100,00

Le rapport de l'hydrogène au sulfide hydrique et à l'acide carbonique libre, indique que ces deux derniers gaz sont

absorbés ici, en beaucoup plus grande proportion que dans les solfatares. Cette origine, aussi simple que naturelle, des gaz volcaniques donne la clef de toute une série de phénomènes métamorphiques qu'on peut faire rentrer tous dans une seule classe comprenant les effets si multipliés de l'action que nous appellerons *pneumatolytique*. C'est à cette classe d'actions que les eaux thermales de l'Islande doivent leur origine et leur composition, ainsi qu'on peut s'en assurer par l'expérience directe; c'est d'elle que dépend aussi cette production d'argile qu'on remarque surtout dans les salbandes des filons trachytiques et pyroxéniques, de même que dans les couches de roches plutoniques qui traversent les conglomérats et les tufs amygdaloïdiques. On retrouve tous ces effets en petit à la surface des solfatares de l'Islande. Sans nous arrêter à la formation des roches de moindre importance sous l'influence de la vapeur d'eau et du chloride hydrique, nous ne nous occuperons que des altérations les plus importantes nées de l'influence des gaz des solfatares, altérations par lesquelles se boucle toute la série des métamorphoses volcaniques des roches. J'ai dit que la métamorphose palagonitique produit des substances hydratées dans lesquelles la composition de la roche pyroxénique normale varie à peine; la métamorphose pneumatolytique, au contraire, est accompagnée d'une perte de substance de la roche attaquée, à laquelle elle enlève, outre les alcalis et les terres alcalines, aussi l'oxyde de fer et une partie de l'acide silicique. Aucune roche, pas même le trachyte le plus acide, ne résiste à l'action des gaz volcaniques, ainsi qu'on s'en assure en examinant toutes les phases de l'altération des roches placées autour des solfatares. Le premier effet des gaz volcaniques est de diminuer l'intensité de la couleur des roches; ensuite elle leur enlève leur éclat, les rend mates, puis elle les divise lentement, les pulvérise, et les change enfin en une espèce d'argile plastique, presque exempte d'oxyde ferrique, friable quand elle est

sèche, se polissant sous l'ongle qui la frotte, et résistant absolument à l'action ultérieure des gaz volcaniques. Nous avons parlé ailleurs déjà (*Liebig's Annalen*, tome LXI, page 1), des principaux produits secondaires nés de cette action; ce sont des cristaux de pyrite de fer, de l'acide silicique métamorphosé en hyalite, de l'hydrate d'oxyde ferrique ou de l'oxyde ferrique qui se produit lorsqu'on fait bouillir longtemps son hydrate avec de l'eau; puis aussi, dans des conditions particulières, du carbonate et du sulfate calcique.

Les sources du Grand-Geyser ont déposé leurs incrustations siliceuses sur un tuf palagonitique traversé, comme nous l'avons déjà dit, par les gaz des solfatares. De ce sol palagonitique couvert de tuf siliceux et de débris des roches de la vallée, s'élève la petite chaîne de collines trachytiques du Laugarfjall qui se dirige, à côté des sources, vers le nord-est. On peut suivre, sur les flancs de cette colline, jusqu'à son sommet trachytique, les traces d'anciens geysers assez considérables, et dont il ne reste maintenant que quelques petites sources de vapeur, dont l'une, qui sort du trachyte, a transformé cette roche en une substance blanche, terreuse et friable, ainsi qu'en argile plastique. L'analyse de ces deux produits de décomposition, ainsi que du trachyte non altéré, prouve qu'ils sont nés de la soustraction des alcalis de cette roche, auxquels de l'eau s'est substituée :

	102 Trachyte intact.		103 Trachyte décomposé.
Acide silicique	75,48		75,84
Oxyde aluminique..	12,97		13,71
Oxyde ferreux	2,61	oxyde ferrique.	3,21
Oxyde calcique....	1,01		0,70
Oxyde magnésique.	0,03		0,14
Oxyde potassique..	5,43		1,24
Oxyde sodique....	2,72		1,94
Eau.............	0,32		2,18
	100,57		98,96

Sous l'influence de l'action prolongée des gaz, le trachyte décomposé se change en argile plastique grasse, dans laquelle on trouve le fer de la roche changé en pyrite, dont nous avons expliqué ailleurs la formation. La première phase de la modification pneumatolytique n'est pas intimement liée avec les éruptions de vapeurs des solfatares, puisqu'elle s'étend souvent au loin sur de grandes masses de trachyte. C'est surtout dans les endroits où les trachytes percent les roches pyroxéniques, ou sont coupés par eux, et, par conséquent aussi, tout près des foyers d'où, ainsi que nous l'avons démontré ailleurs, les gaz des solfatares se dégagent, qu'on remarque les effets si prononcés de la première action de ces gaz. La teinte jaune ou bleuâtre du trachyte fait place à une éclatante blancheur; la roche devient mate, et il s'y produit une foule de petits cristaux, en général microscopiques, de pyrites; de plus, la roche devient hydratée, et présente enfin tous les caractères de la première action des gaz des solfatares, lors même que l'action n'est pas poussée assez loin pour la réduire en poussière et en enlever une portion des alcalis. Ces effets sont bien plus répandus et beaucoup plus développés dans les salbandes des filons trachytiques, dont la métamorphose et la richesse en pyrites de fer, au contact des roches environnantes, font connaître la voie qu'ont suivie les gaz nés de l'action consécutive aux grands soulèvements trachytiques.

Il est clair que la palagonite basique, ainsi que les roches pyroxéniques basiques, se décomposent beaucoup plus facilement que les roches trachytiques acides sous l'influence de l'eau chaude et des gaz qu'elle tient en dissolution. Ces roches perdent d'abord leur couleur foncée; elles se désagrégent de plus en plus, en prenant toujours davantage d'eau, et en perdant davantage de bases alcalines et d'oxyde ferreux, jusqu'au moment où elles se changent tout entières en une argile blanche, gris-bleue, jaune ou rouge,

toute remplie de lits de petits cristaux de pyrite de fer qu'accompagne souvent du gypse. On peut quelquefois observer toutes les phases de cette métamorphose sur le même échantillon de trapp extrait du sol des solfatares. Dans ce cas, tandis que le centre de cette roche est encore intact, on voit sa périphérie transformée en plusieurs couches d'argile plastique, tantôt jaunes, tantôt blanches, bleues ou rouges, et parsemées ou non de cristaux de pyrites. Le tuf palagonitique dont nous venons de parler, tient, autour de la solfatare du Krisuvik, la composition suivante :

	104	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	37,95	20,09	20,60
Oxyde aluminique	13,61	10,49	10,30
Oxyde ferrique.......	13,75		
Oxyde calcique.......	6,48	5,47	5,15
Oxyde magnésique....	7,13		
Oxyde potassique.....	0,42		
Oxyde sodique	1,72		
Eau................	12,68		
Acide phosphorique...	0,43		
Résidu..............	7,25		
	101,42		

Cette composition correspondant à la formule

$$\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + 2 \dddot{\bar{R}} \dddot{Si} + Aq,$$

ce tuf a donc la composition de la palagonite, et, par conséquent aussi, celle de la masse pyroxénique normale. Nous avons trouvé dans une argile née de l'action des fumaroles sur ce tuf, près de 30 pour 100 de son poids de superbes petits cristaux de pyrites de fer. L'argile grise, séparée par lévigation d'avec ces pyrites, était formée de :

	105	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique........	49,84	26,38	25,76
Oxyde aluminique	26,78	12 52	12,88
Oxyde calcique.......	0,38		
Oxyde magnésique	1,09	1,89	2,15
Oxyde potassique.....	0,26		
Oxyde sodique	0,10		
Oxyde ferreux	5,73		
Pyrite de fer.........	1,53		
Gypse...............	0,55		
Eau.	14,95		
	101,22		

La composition de cette argile correspond à la formule empirique

$$\ddot{\ddot{R}}\,\dddot{Si}_2 + 2\,\dot{R}\,\dddot{Si} + Aq.$$

Les roches pyroxéniques subissent la même altération. Il y a, au pied nord-est du Namarfjall, près de Reykjahlidh, un certain nombre de grands bassins en ébullition qui projettent au loin la boue gris foncé qui les remplit, en formant ainsi autour d'eux des remparts semblables à un cratère. On voit encore, au fond de l'un de ces bassins, les traces de la lave pyroxénique qui limite les solfatares au nord-est, et dont la décomposition produit la boue qui alimente cette chaudière en ébullition. L'analyse ci-dessous montre que l'action du gaz des solfatares est la même sur cette lave que sur la palagonite :

	106
Acide silicique	55,62
Oxyde aluminique	12,77
Oxyde ferrique................	1,91
Oxyde calcique..	1,56
Oxyde magnésique............	0,36
Oxyde potassique.............	0,43
Oxyde sodique	1,18
Eau..........................	5,53
Soufre	0,92
Sulfate calcique	3,45
Pyrite de fer.......	16,27
	100,00

Il est clair que si des éruptions d'une importance relative aussi minime que celles des volcans en activité qui nous occupent, ont pu cependant produire des solfatares qui durent encore des siècles après elles, on doit observer encore des effets analogues nés des catastrophes volcaniques, bien autrement développées, qui ont produit jadis les grandes chaînes de montagnes trachytiques et pyroxéniques. On retrouve, en effet, aussi des effets des solfatares avec tous leurs caractères distinctifs, dans le voisinage de toutes les formations ou filons plutoniques, mais dans des conditions qui excluent la possibilité de l'altération que subissent les roches sous l'influence des eaux seules. On trouve fréquemment des cas analogues où l'effet chimique a lieu sans que les produits de la métamorphose qu'il opère soient entraînés.

La salbande des filons pyroxéniques, transformée en argile mélangée avec des pyrites de fer, du carbonate et du sulfate calcique, offre tout l'aspect minéralogique et chimique des roches décomposées des champs des solfatares. Leur aspect seul indique déjà que ces produits sont tout différents de ces altérations superficielles qu'éprouvent les mêmes roches lorsqu'elles sont en rapport à l'intérieur, par des fissures, avec les nappes d'eau, et cela dans tous les cas, que leur décomposition soit plus ou moins avancée que celle des filons. On trouve un bel exemple de cette espèce dans un filon basaltique qui coupe un vieux trapp sur la côte nord-est de Vidhey, dans le port de Reyhjavik. Ce trapp contient beaucoup d'eau, et possède la composition de la matière pyroxénique normale. Sur tous les points où le basalte le touche, le trapp se couvre d'une écorce trachytique noire, à cassure conchoïde, d'aspect vitreux, et qui, après avoir été exposée à l'air, à la température ordinaire, ne contient que 0,84 pour 100 d'eau; en un mot, elle possède tout l'aspect de l'obsidienne de formation récente. L'analyse de cette écorce prouve qu'elle possède la composition de la masse pyroxénique normale fondue, et qu'elle s'est formée sous l'influence de la fusion et du refroidisse-

ment brusque du trapp :

	107
Acide silicique	47,58
Oxyde ferreux	17,51
Oxyde aluminique	13,78
Oxyde calcique	11,36
Oxyde magnésique	6,48
Oxyde sodique	2,90
Oxyde potassique	0,60
Eau	0,84
	101,05

Quant au basalte gris foncé, il a pris un aspect mat et terreux, contient de la pyrite de fer, du carbonate calcique, et ressemble d'une manière frappante aux noyaux des pierres d'origine pyroxénique, qui, par le contact prolongé des émanations des solfatares, ont passé, à leur périphérie, à l'état d'argile pyriteuse, tandis que le centre est resté intact. La composition ci-dessous de ce basalte altéré indique les changements qu'il a subis :

	108
Acide silicique	46,47
Oxyde aluminique	14,71
Oxyde ferreux	14,29
Oxyde calcique	8,04
Oxyde magnésique	4,98
Oxyde sodique	1,53
Oxyde potassique	0,87
Carbonate calcique	5,35
Pyrite de fer	1,04
Eau	3,58
Gypse	traces.
	100,86

On trouve ici un fait bien intéressant, c'est qu'en reportant par le calcul, sur le silicate primitif, la chaux et l'oxyde ferreux qui ont été transformés en carbonate calcique et en pyrite par la métamorphose, on retrouve la composition de la masse pyroxénique normale, que voici :

	109	
Acide silicique	49,17	
Oxyde aluminique	15,57	31,35
Oxyde ferreux	15,78	
Oxyde calcique	11,68	
Oxyde magnésique	5,27	
Oxyde sodique	1,62	
Oxyde potassique	0,92	
	100,00	

Comme on retrouve dans le basalte altéré le même rapport entre l'oxygène de l'acide silicique et celui des bases, que dans la masse pyroxénique normale, c'est-à-dire 3 : 1,936, il est clair que l'altération de la roche n'a pas été provoquée par l'eau qui lui avait enlevé des bases, mais seulement par les gaz et les vapeurs qui accompagnaient la masse d'eau et attaquaient la roche humide. Le remarquable filon de trachyte du pied sud-est du mont Esja, et dont nous avons décrit plus haut les rapports avec la roche pyroxénique qu'il y croise, a exercé sur cette roche une action toute semblable à celle qui vient de nous occuper. Là, les couches se sont changées, sur une assez grande étendue, en une masse noire obsidiennique, tantôt mate, ailleurs noire et brillante, dans laquelle on remarque des zéolithes et du calcaire. A en juger par les zéolithes, ainsi que par les débris terreux qu'on y remarque, ce mélange est dû à la transformation d'un tuf palagonitique en roche zéolithique. Voici la moyenne des analyses de cette roche :

	110
Acide silicique	47,47
Oxyde aluminique	11,85
Oxyde ferreux	15,24
Oxyde calcique	5,76
Oxyde magnésique	7,17
Oxyde sodique	1,93
Oxyde potassique	0,32
Carbonate calcique	8,45
Eau	2,61
	100,00

L'absence des pyrites de fer et du gypse de cette roche indique que c'est l'acide carbonique humide seul qui en a provoqué la métamorphose. En rendant aussi par le calcul, à cette roche, la chaux qu'elle contenait primitivement, et qui a passé à l'état de carbonate, on lui trouve cette composition :

	111
Acide silicique	50,25
Oxyde aluminique	12,54
Oxyde ferreux	16,15
Oxyde calcique	11,09
Oxyde magnésique	7,59
Oxyde sodique	2,04
Oxyde potassique	0,34
	100,00

Nous avons donc de nouveau affaire ici à une roche douée de la composition de la masse pyroxénique normale, puisque le rapport de l'oxygène étant :: 3 : 1,81 est bien rapproché de celui qu'on trouve par la palagonite 3 : 1,95. La composition de la palagonite calculée anhydre du Laugarvatnshellir est à peu près la même que celle de la roche **111**, qui en diffère tellement par tous ses caractères ; la voici :

	112
Acide silicique	50,71
Oxyde aluminique	13,55
Oxyde ferreux	15,44
Oxyde calcique	10,75
Oxyde magnésique	7,98
Oxyde sodique	0,76
Oxyde potassique	0,81
	100,00

Si le contenu de la roche **110** en carbonate calcique, qui s'y élève à plus de 8 pour 100, était produit, non point par l'action de l'acide carbonique sur sa chaux, mais par l'infiltration d'eaux chargées de calcaire, il deviendrait impos-

sible de comprendre pourquoi, en reportant sur le silicate la chaux du carbonate, on reproduit tout à fait sa composition primitive. Comme d'ailleurs, l'eau qui aurait apporté ce calcaire aurait dû entraîner les alcalis de la roche, et qu'il est impossible de concevoir comment ces infiltrations auraient pu déposer le carbonate calcique dans une roche aussi compacte, cette hypothèse ne peut être soutenue. Donnons encore quelques exemples de ces effets des gaz volcaniques qu'on remarque souvent en Islande.

Il y a sur le rivage sud-est de la Laxa, sur la route qui mène de Hruni à Storinupr, une travée de roches trachytiques appelée *Arnarhnipa*. Elle est traversée par un filon de roche pyroxénique dont les bords ont été changés, par l'action des fumaroles, en une argile d'un bleu de lavande, chargée de pyrite de fer ainsi que de carbonate calcique, et présentant la composition suivante :

	113
Acide silicique	47,05
Oxyde aluminique	10,91
Oxyde ferreux	12,66
Oxyde calcique	11,79
Oxyde magnésique	7,73
Oxyde sodique	1,23
Oxyde potassique	0,75
Carbonate calcique	1,01
Pyrite de fer	0,20
Eau	6,67
Gypse	traces.
	100,00

Comme la pyrite de fer est inégalement disséminée dans la roche par couches, il devient impossible d'en combiner le contenu en fer avec celui de la roche qui lui a donné naissance. Au reste, la composition chimique de cette roche, de même aussi que tous ses caractères extérieurs, la rapprochent des roches attaquées par les solfatares, tandis qu'elle

ne présente aucune analogie avec les décompositions nées de la seule action des eaux sur les roches pyroxéniques. A mesure qu'on pénètre plus avant dans cette roche, elle devient plus dure, est moins altérée, et toute remplie de carbonate de chaux. Elle est alors composée de :

	114
Acide silicique	50,82
Oxyde aluminique	11,10
Oxyde ferreux	12,97
Oxyde calcique	4,34
Oxyde magnésique	3,90
Oxyde sodique	1,93
Oxyde potassique	0,31
Carbonate calcique	8,16
Pyrite de fer	0,26
Eau	5,05
Gypse	traces.
	100,00

Encore ici nous retrouvons ce fait étrange de la métamorphose d'une roche sans qu'elle ait rien perdu de ses parties constituantes. Le carbonate calcique et la pyrite de fer qu'on y rencontre ont été formés sur place, dans la roche même, et ne sont pas venus du dehors. On s'en assure en reportant à l'état d'oxyde sur la roche les métaux contenus dans le carbonate calcique ainsi que dans la pyrite de fer, et en voyant qu'on obtient alors une roche pyroxéno-trachytique, dont la composition s'accorde, aussi bien que possible, avec la théorie, ainsi que nous allons le prouver :

	115	
	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique	56,48	56,48
Oxyde aluminique et ferreux	26,62	25,65
Oxyde calcique	9,78	8,91
Oxyde magnésique	4,33	4,99
Oxyde potassique	0,34	1,38
Oxyde sodique	2,15	2,59
	100,00	100,00

Cette composition correspond à un mélange de 1 partie

de trachyte normal avec 2,521 de matière pyroxénique normale ; il faut donc que la roche percée se soit partiellement unie avec celle qui la traversait. Ces exemples, auxquels nous pouvons en joindre encore d'autres, suffisent pour établir que les gaz entraînés par l'eau ou la vapeur d'eau peuvent métamorphoser les roches sans entraîner les produits de leur action.

Avant de terminer, il faut cependant dire ce qui se passe quand les métamorphoses pneumatolytiques et zéolithiques s'effectuent toutes deux à la fois. Il se forme alors des conglomérats amygdaloïdiques argileux, très-riches en zéolithes, qui alternent irrégulièrement, sous forme de couches épaisses ou de grandes masses, avec les roches pyroxéniques. On doit les regarder comme le produit igné d'une vaste diffusion de gaz volcaniques, moins riches en sulfide hydrique et en acide sulfureux qu'en vapeur d'eau seule ou accompagnée d'acide carbonique. Les environs de Silfrastadir, dont nous avons déjà parlé, sont très-remarquables sous ce rapport. Ce petit village est bâti dans la vallée de Héradsoötn, qui s'ouvre sur le Skagafjördhr. Il est environné de parois de rochers formés de trapp compacte, alternant avec des conglomérats zéolithiques et du tuf palagonitique. Ce trapp, qui appartient à la variété grise à gros grains, répandue dans toute l'Islande, passe tout à fait insensiblement à l'état de conglomérat zéolithique gris-bleu, d'un aspect presque terreux, et dont le tiers environ est formé de glandes cristallines et de groupes désagrégés de chabasie. Sur tous les points où les éléments de cette roche sont assez uniformément répartis pour en permettre l'analyse brute, on lui trouve la composition du trapp, avec lequel elle se confond. L'analyse suivante de ces roches superposées, abstraction faite de l'eau, prouve qu'elles sont formées toutes les deux de masse pyroxénique normale, ou de masse palagonitique :

	116 Trapp.	117 Amygdaloïde.
Acide silicique	49,87	49,60
Oxyde aluminique	14,66	13,98
Oxyde ferreux	13,57	14,60
Oxyde calcique	12,56	11,78
Oxyde magnésique	6,55	6,90
Oxyde potassique	0,42	0,22
Oxyde sodique	2,37	2,92
	100,00	100,00

La roche amygdaloïde se change, tout aussi insensiblement que le trapp, en une substance argileuse rouge qui n'a que quelques pieds d'épaisseur, mais qui s'étend sur un espace de plusieurs milles. Vue à la loupe, elle présente tous les caractères d'une amygdaloïde métamorphosée, puisqu'il est facile d'y reconnaître des cristaux de chabasie non altérée. Les tufs palagonitiques qui viennent ensuite s'unissent, en passant par toutes les phases d'une décomposition croissante, à cette couche d'apparence terreuse; ils offrent le cas fort intéressant en laissant suivre, sans solution de continuité, quelques fissures au travers de toutes ces couches altérées et non altérées. La nature a donc effectué en grand, ici, la métamorphose que nous reproduisons en petit, dans les laboratoires, sur la palagonite; c'est-à-dire qu'en coulant sur la palagonite, le trapp en fusion l'a transformée en roche amygdaloïde et l'a changée plus loin, sous l'influence de la vapeur d'eau qu'il dégageait du sol, en cette couche rouge. Ici, nous voyons la métamorphose qu'avaient commencée des masses de trapp en fusion, être continuée par l'action des fumaroles et produire absolument les mêmes effets que les solfatares. On retrouve très-souvent tous ces phénomènes en Islande, et plus fréquemment encore dans le trapp palagonitique, si riche en zéolithes, des îles Feroë.

De tous ces faits, il y a une conclusion irréfragable à tirer : c'est que les roches zéolithiques ont pris naissance sur

place par la transformation métamorphique des roches palagonitiques, et qu'elles ne sont pas, par conséquent, le produit du transport de certains éléments d'une roche dans une autre.

Réponse aux objections soulevées contre mes observations relatives aux phénomènes géologico-chimiques de l'Islande.

M. le professeur de Waltershausen vient de publier une esquisse de l'Islande, aussi riche en intéressantes observations géologiques que physiques et géographiques. Ce travail a été tiré des *Études de Gœttingen* pour 1847. Dans ce travail, il discute plusieurs des résultats de mes Recherches (1), qui avaient pour but de prouver l'intime relation existant entre tous les phénomènes volcaniques de ce pays. Je crois avantageux, pour le développement de la science, de répondre aux objections soulevées par ce savant contre quelques-unes de mes vues.

Je suis fort reconnaissant de la bonté que M. de Waltershausen a eue d'appuyer mes découvertes par de nombreux exemples tirés de ses observations géologiques. Cependant, je crois la question qui nous occupe tous les deux trop importante, pour ne pas revenir sur les faits qui, dans le travail de cet ami, ne se laissent pas résoudre par la *seule application* de mes expériences.

Le point de départ de mes recherches a été la palagonite, dont j'ai établi empiriquement les remarquables rapports avec les phénomènes volcaniques. Si je n'ai pas adopté, pour ce minéral, la formule donnée par M. Merkleim comme douteuse (2), ni l'hypothèse qui lui est relative, de M. de

---

(1) *Liebig's Annalen*, tome LXI, page 265, et tome LXII, page 1.

(2) Dans son travail, M. de Waltershausen ne reproduit, p. 84, que ma formule, sans celle de Merkleim, et ajoute : « Merkleim construisit une formule

Waltershausen (1), avant d'en avoir expérimentalement pesé la valeur, c'est parce que je me suis laissé guider, ici comme dans tous mes travaux, par le même principe, que voici : c'est de n'adopter aucune manière de voir qui ne réponde pas aux justes exigences de la science. Ce principe m'a toujours bien servi.

L'hypothèse de M. de Waltershausen n'est point la première qu'on ait imaginée pour expliquer la formation de la palagonite. Deux ans avant que M. de Waltershausen ne découvrît la palagonite sur l'Etna, donc de 1832 à 1836, M. Darvin recueillit les plus beaux échantillons alors connus, de ce fossile, dans l'archipel des Galapagos, où il forme des cratères; il le décrivit avec soin et essaya d'en expliquer la formation (2). Dès lors, l'expérience directe m'a conduit à reproduire ce remarquable minéral avec tous ses caractères pétrographiques et chimiques (3). De plus, M. Darvin ayant eu la bonté de me faire part des observations qu'il a faites au cap Vert, j'ai acquis la conviction que la palagonite s'y est formée dans les mêmes conditions que celles que j'avais reproduites artificiellement. Appuyé sur ces faits, je n'hésite pas à repousser comme *impossible* l'hypothèse de M. de Waltershausen, et à adopter celle que M. Darvin a mise en avant avec sa modestie habituelle,

---

» *semblable* à l'aide de l'analyse du tuf basaltique, impur, il est vrai, de » Militello. » Voici ces deux formules :

$$\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + 2 \dddot{R} \dddot{Si} + 9 \dot{H}$$ est ma formule;

$$\dot{R}_3 \dddot{Si}_4 + 8 \dot{H}$$ celle de Merklcim.

(1) Le même dit, page 87 : « Mes vues sur la formation de la palagonite » ne sont pas aussi dénuées de base qu'elles peuvent en avoir l'air, aux yeux » de certaines personnes, et méritent bien qu'on les examine avant de les » repousser. Au reste, je suis tout prêt à les abandonner dès qu'on m'en aura » indiqué d'autres plus probables. »

(2) Darvin, *Volc. Isl.*, page 98.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 237.

sous la forme d'une simple question. Je suis bien loin de repousser les hypothèses en géologie, parce que ce sont des hypothèses; loin de là, j'en reconnais toute l'utilité; aussi, je les adopte dès qu'elles offrent un caractère de vraisemblance, ce qui suppose qu'il n'y en ait point d'autres qui présentent cette vraisemblance à un degré plus élevé qu'elles. Je ne veux point blâmer, par ces paroles, la fidélité de mon ami à son hypothèse palagonitique, dont je comprends tout l'attrait pour lui; mais je lui demande aussi de ne pas trouver mauvais que je ne l'aie pas adoptée, non plus que celle de M. Darvin, avant de m'être bien convaincu que celle que ce dernier avait émise était conforme à l'expérience. L'intention qui a dicté ces paroles est même tout autre, puisqu'elle est relative à l'idée que j'ai émise sur l'origine organique du chlorure ammonique de l'Hékla, et à laquelle s'arrête M. de Waltershausen, pages 115 et 116 de son Esquisse. Non-seulement il nie que ce sel ait une origine organique, mais il affirme avec une telle assurance que la lave n'a jamais coulé sur une prairie, qu'on doit croire mes observations absolument fausses. M. de Waltershausen sait cependant fort bien que j'ai passé la plus grande partie de mon temps à étudier les fumaroles de l'Hékla, tandis qu'il avait pris, de son côté, la tâche difficile de lever la carte de ce volcan. Il doit avoir souvent reconnu à la trace sanglante de mes mains, la persévérance avec laquelle je cherchais à suivre les limites des diverses fumaroles au milieu des laves tranchantes et des débris des scories. Il sait aussi combien ont été longues et pénibles mes expériences sur les sources de vapeur. Il n'ignore pas que j'ai poursuivi l'étude des fumaroles depuis la croupe du cratère jusque dans la partie la plus profonde du nouveau cratère de l'Hékla, où nul n'avait pénétré avant M. Descloizeaux et moi. Enfin, M. de Waltershausen n'a certainement pas oublié que nous eûmes le plaisir de nous re-

trouver tous ensemble au haut de l'Hékla, au-dessous de la région des neiges, justement après que j'eus mis la dernière main à mes travaux sur les phénomènes de sublimation et les émanations gazeuses. C'est pendant que nous étions dans ces régions élevées, qu'éclata un de ces furieux ouragans accompagnés de tourbillons de poussière qui, en mettant en lambeaux la tente qui nous abritait, nous força à regagner la plaine au plus vite. En un mot, M. de Waltershausen connaît tout le soin que j'ai apporté à mes recherches, et cependant il n'hésite point à les contredire de la manière la plus formelle. Voici ce qu'il dit, page 115 :

« M. Bunsen explique la présence du chlorure ammo-
» nique de l'Hékla, en la faisant dériver de l'ammoniaque
» que la lave a dégagée des prairies sur lesquelles elle a
» coulé. Je ne puis point adopter cette manière de voir,
» qui est en opposition avec ce qui se passe dans les autres
» volcans (?), *lors même qu'on me prouverait* que le sel
» ammoniac ne se trouve que dans les parties inférieures
» du cours de lave. Mes expériences établissent en échange
» que, bien que l'atmosphère ne renferme que peu d'am-
» moniaque, c'est cependant bien elle qui fournit ce gaz
» aux volcans, et que son origine ne vient donc pas des
» êtres organisés. Pendant que je levais la carte de l'Hékla,
» *j'eus l'occasion d'observer, pendant plusieurs jours de*
» *suite, et cela avec le plus grand soin, la limite de la lave*
» *récente*. J'ai vu alors que ce courant de lave, bien loin
» d'avoir passé *sur une prairie*, avait coulé dans un effroya-
» ble désert, où ne se développe pas la moindre plante, où
» ne se remarque aucune trace d'êtres organisés. »

J'ai attribué (1) au contact de l'ammoniaque de l'atmosphère avec le chloride hydrique, la formation du chlorure ammonique toutes les fois qu'elle n'a point pu être fournie par les débris des végétaux. Si M. de Waltershausen adopte

(1) *Poggendorf's Annalen*, tome LXII, page 8.

d'un côté (1) cette partie de mon explication, il devient difficile de comprendre pourquoi, de l'autre, il affirme, quelques lignes plus haut, que l'origine organique du sel ammoniac ne peut point s'expliquer par les phénomènes qui se passent dans d'autres volcans.

Il y a certainement une foule de sources différentes qui fournissent le sel ammoniac des volcans. Toutes les terres, même les sables les plus arides, contiennent de l'ammoniaque, sans qu'on puisse, d'un autre côté, nier son origine organique.

L'expérience directe prouve que, lorsqu'on soumet à la distillation sèche les végétaux et leurs débris, leur nitrogène se dégage sous forme d'ammoniaque. Il suffit, pour s'en convaincre, de distiller des lignites, de la houille (2), de la tourbe, ou la superficie chargée de plantes d'une prairie, pour obtenir des quantités considérables de carbonate ammonique.

Lors donc qu'une coulée de lave envahit une prairie, elle *doit* mettre en liberté le nitrogène des plantes qui la couvrent, sous forme de carbonate ammonique qui, repoussé par la lave brûlante, *doit* s'enfoncer dans le sol humide. C'est là que le chloride hydrique, dégagé par la lave, le change en chlorure ammonique, qui se dissout dans l'eau qui baigne d'autres couches de lave encore incandescente. Mais quand cette solution est transformée en vapeur, il est impossible d'admettre que l'eau s'évapore seule, et sans que le sel ammoniac prenne part à cette volatilisation.

Je pense que, cette fois, mon ami ne niera pas des faits qui ne sont en rapport avec aucune théorie, mais bien, et uniquement, l'expression d'une incontestable vérité. En

---

(1) *Esquisse*, page 117.

(2) Conférer, BUNSEN and PLAYFAIR, *Report on the gases evolved from the ironfurmaces* dans les *Memoirs of the Brit. Assoc. for the Advent. of Science.* 1845.

échange, il nie absolument que la lave ait couvert une prairie, ainsi que je l'ai vu. Voyons lequel de nous deux se trompe.

M. Descloizeaux, avec lequel j'ai suivi, à plusieurs reprises, tout le trajet parcouru sur le nouveau courant de lave, dit dans son Rapport sur nos excursions (1) :

« Dans notre course à travers le grand courant de lave,
» nous avons eu l'occasion d'observer un fait assez curieux.
» Une petite colline de tuf et de phonolite a été enveloppée
» par la lave, sur une épaisseur de 10 à 15 mètres. Cette
» colline présente un sommet de 50 mètres de haut environ,
» *couvert de verdure*, qui s'élève au-dessus d'une petite
» côte de 30 à 33 mètres de hauteur. »

Il est donc positif que, au milieu de la lave et entourée par elle, il y a une colline couverte de verdure, et M. Descloizeaux aurait pu ajouter aussi : de bouleaux.

J'aurais cru pouvoir admettre que c'était au-dessus de ce point que s'arrêtait la formation du sel ammoniac, et je ne m'étais pas trompé, ainsi qu'on va le voir par le témoignage suivant de deux personnes dignes de foi, qui ont vu la dernière éruption de l'Hékla (il est en islandais) [2] :

« 9da Sept. ridhum vidh Asmundur prófastur Jónsson
» í Odda, G. Einarsen cand. phil. á Selalæk, Loptur
» hreppstjóri Loptsson á Kaldbak og 2 menn adhrir, greindir
» og adhgætnir, upp adh Heklu adh vestanverdhu, til adh
» skodha adhfarir hennar, og einkanlega eldhraun thadh
» hidh ny'ja, er widh höfdhum sèdh úr henni koma.
» Ridhum vidh austanvert vidh Næfurholt, inn hjá Mel-
» felli, og komum, lángt fyrir innan og austan thadh, adh
» thví ny'ja hrauni. Var thadh mikidh faridh adh storkna
» adhofan thví thà var nokkurt hlè á eldflódhinu ofan úr

(1) *Journal de l'Oise*, 24 octobre 1846.
(2) *Ny' Félagsrit, gefin ut af nokkrum Islendingum Sjötta ar.*, page 186.

» fjallinu, en allstadhar sá í eldsglódhina inni, ámilli stei-
» nauna. Brúnin á hrauni thessu allt um kríng var víst
» yfir 20 álnir à hædh; sagdhi fylgdharmadhur okkar, er
» var frá Næfurholti og thessvegna nákunnugur, adh thar
» sem haunidh lægi nú hefdhi ádhur veridh djúp lág edhur
» dalverpi, og væri thví haunidh víst eins thykkt fyrir
» nedhan thann grundvöll, er vidh stódhum á undir
» brúninni, einsog fyrir ófan hann; vorum vidh thví vissir
» um, adh thykkt edhur headh thessa hrauns var til jaf-
» nadhar 40 til 50 álna, og stærdh thess fullar 2 mílur
» danskar ummáls, *thadh hafdhi ekkert graslendi af ta-*
» *kidh, nema dálitla flöt, er var í adhurnefndu dalverpi*
» *og var kölludh Afángaflöt.* »

Voici donc, outre le respectable pasteur Asmunder et le chef de district Loptur, encore trois autres témoins dignes de foi, qui affirment qu'à l'est de Melfell, la colline couverte de verdure, observée tant par M. Descloizeaux que par nous, et au-dessus de laquelle on cesse de trouver les fumarolės de sel ammoniac, *la lave n'avait pas encore passé sur la prairie, sauf sur un seul point très-restreint* appelé Afangaflot. Ils disent plus loin, page 192 :

« Daginn eptir (14 Nóv.) komst hin sydhri kvísl hraun-
» sins, sem eldurin var í, út adh hinni vestri, er ádhur
» var getidh og köld var odhin, og umkríngdi thannig
» Melfell algjörlega. Var thadh ádhur hátt fell, thó eigi væri
» stórt um sig, *medh fallegri grasbrekku adh sunnanver-*
» *dhu; nú stendur adh eins efsti hryggur thess upp úr*
» *hrauninu.* »

Ici, les mêmes témoins affirment que la lave entoure complétement le Melfell; *puisque, du côté du sud, cette colline était couverte d'une belle verdure dont il n'y a plus*

trace que sur sa crête restée au-dessous de la lave. En sorte que la lave couvrit la verdure sur tout le flanc de la colline.

Ils disent, quelques lignes plus bas :

« Hélt hraunidh sídhan áfram medh hinum mesta ákafa,
» svo thann 19. var thadh komidh verstur úr Næfurholts
» bæjargili, *og nedhanvert vidh túnidh,* 80 fadhma vestur
» fyrir götu thá, er lág heim adh Næfurholti frá Haukadal,
» Fór thví hraunidh á 6 dögum frá Melfelli heim adh Næ-
» furholti, og mundi thadh vidha kölludh medhal-bæjar-
» leidh. Um thá daga — frá 16. fil 21 — var nordhan
» vedhur medh öskufalli framyfir Rángárvöllu, skemmdust
» thá hagar mjög í theirri sveit, einkum adh ofanverdhu.
» Eptir thadh fór aska í minnsta lagi úr Heklu til hins 27,
» en alltaf var eldurinn mikill adh sjá. Thó hèlt hraunidh
» lítidh áfram hjá Næfurholti úr thví sem komidh var, en
» færdhist lítidh eitt uppá túnidh, svo nú eru 84 fadhmar
» frá hrauninu heim adh bænum. »

Ils affirment, cette fois, que la lave passa sur une prairie clôturée et plantée d'une herbe que les Islandais ne cultivent que dans les terres les plus fertiles. Ce fut *déjà le 9 septembre* que la lave atteignit la verdure, juste sur le point que j'assigne comme limite de la formation du sel ammoniac, et le 14 novembre, par conséquent, *plus de deux mois plus tard, qu'elle atteignit les prairies les plus fertiles,* au delà desquelles elle continua son cours. Le Rapport indique nettement l'endroit où était placée cette prairie; il gisait à 84 fadhmar de la ferme de Næfurholt. C'est précisément dans cet endroit que les fumaroles du sel ammoniac sont les plus productives, et que j'ai recueilli le gaz nécessaire à mes analyses, tandis que mon ami Descloizeaux recueillait de magnifiques cristallisations de sel ammoniac.

Il est toujours fâcheux pour l'observateur consciencieux d'avoir recours au témoignage d'hommes étrangers à la science. Il ne nous restait cependant rien d'autre à faire ici, puisqu'il s'agissait de défendre une vérité que l'état des lieux où elle aurait été observée n'aurait plus permis de constater plus tard.

Passons maintenant à l'examen de mes vues sur la formation des zéolithes. Tout travail sur la formation de ces minéraux doit d'abord établir quelle est la nature de la roche qui les a produites, et indiquer sous quelle influence elle a formé l'un ou l'autre de ces silicates. J'ai répondu à la première partie de cette question, de manière à m'attirer l'approbation de M. de Waltershausen ; quant à la seconde partie, j'ai cru devoir attendre, pour me prononcer, d'avoir davantage de faits à ma disposition. M. de Waltershausen voit, dans cette lacune, une imperfection à mon travail, qu'il cherche à compléter à l'aide d'une hypothèse. Il se figure que je n'ai pas tenu compte de l'action de la pression sur l'affinité chimique, et lui attribue une large part dans la formation des zéolithes, ainsi que des palagonites. Cette idée est bien certainement neuve, puisqu'il n'y a pas un seul exemple qui établisse qu'il y ait un rapport *immédiat* entre l'affinité chimique d'un liquide et la pression exercée à sa surface. La découverte d'un semblable rapport serait fort importante pour la chimie.

Ce qui rend cette hypothèse vraisemblable est une bien remarquable expérience de M. Wœhler, qui, en soumettant l'apophyllite à une température de 180 à 190 degrés centigrades et à une pression de 10 à 12 atmosphères, a réussi à la dissoudre dans l'eau et à la faire cristalliser par le refroidissement. Il est vrai que, dans cette expérience, la pression exercée sur le liquide était autre que d'habitude; mais aussi, elle était accompagnée d'un changement dans la température, dans la conductibilité électrique, dans

la capacité calorifique, et de bien d'autres encore; en sorte que l'hypothèse de M. de Waltershausen peut être accompagnée de beaucoup d'autres analogues. Des hypothèses de cette nature ne servent absolument qu'à entraver la marche de la science, quand on les applique à l'explication de cas que l'expérience directe peut décider. Ici l'expérience n'est pas difficile, et on peut facilement connaître l'action que la pression exerce sur l'affinité chimique. Nous avons développé, dans un travail sur la tension de quelques gaz liquéfiés, un moyen très-simple, à l'aide duquel on peut, sans courir de danger, soumettre des liquides à une pression de 100 à 150 atmosphères, qu'il est facile de mesurer. En voici la description :

On prend un tube de verre très-fort et avec une lumière de moyenne grandeur, et de 10 à 14 pouces de long. On l'étire par un bout en tube capillaire, et on y introduit, avec la substance à essayer, un petit tube thermométrique gradué fermé par un bout à la lampe, et à l'autre par du mercure : il sert de manomètre. Ensuite on effile l'autre bout du gros tube et on le remplit d'eau qu'on aspire; après quoi on ferme à la lampe les deux tubes capillaires. Il suffit de chauffer cet appareil, quelquefois seulement à 40 ou 60 degrés centigrades, pour obtenir, par la dilatation de l'eau, une pression que le manomètre indique être quelquefois de 110 atmosphères, et qui correspond à celle qu'une colonne d'eau de mer de plus de 3000 pieds exerce sur le sol (1). Lorsqu'on introduit dans cet appareil des cheveux qui se dis-

(1) En appelant P la pression de l'atmosphère au moment où on a fermé le tube, t la température et V le volume d'air resté dans le tube, on obtient la pression dans les expériences subséquentes quand le volume et la température sont devenus v et t', à l'aide de la formule

$$\frac{PV(1+0,00366\,t')}{v(1+0,00366)},$$

dans laquelle on a négligé les petites corrections.

solvent rapidement dans l'eau sous une pression de quelques atmosphères, à quelques degrés seulement au-dessus du point d'ébullition de l'eau, et qu'on les y soumet pendant plusieurs heures à une pression de 50 à 60 atmosphères, sans que la température s'élève au delà de 60 degrés centigrades, ils ne s'altèrent en aucune façon. L'apophyllite que M. Wœhler a dissoute dans l'eau chauffée de 180 à 198 degrés centigrades, sous une pression de 10 à 12 atmosphères, ne se dissout pas, dans mon appareil, sous une pression de 79 atmosphères, et ne se dépose, par conséquent, pas non plus lorsqu'on a fait cesser cette pression. La palagonite, traitée de la même manière à 60 degrés centigrades et sous une pression de 103 atmosphères, n'abandonne que fort peu de chose à l'eau, dans laquelle elle se dissout en beaucoup plus grande quantité à 100 degrés centigrades, sous la pression d'une seule atmosphère.

On sait que la quantité de sel qui se dissout dans l'eau est à peu près la même pour toutes les températures depuis 0 degré jusqu'à 109°,7. En introduisant dans mon appareil une dissolution saturée de sel avec quelques cristaux, ceux-ci ne se dissolvirent point, et la dissolution n'abandonna pas non plus de sel sous une pression de 67 atmosphères; même sous une pression de 100 atmosphères, la dissolution resta inaltérée.

Dans un long et pénible travail qui ne nous a pas donné jusqu'ici de résultats bien importants, nous avons trouvé que les carbonates barytique, strontique et d'autres encore, se dissolvent dans une solution de chlorure ammonique à une température d'environ 200 degrés, et qu'ils s'en déposent, par le refroidissement, en aiguilles longues quelquefois de 1 millimètre. Dans ce cas-ci, une pression de 15 atmosphères environ accompagne le changement de température; mais celui-ci est essentiel pour obtenir l'effet voulu, puisque, sous la même pression ou bien même en

la doublant, on n'obtient aucune dissolution de ces sels quand la température reste basse.

Il suffit de chauffer une dissolution de chlorure barytique et d'urée à 135 degrés centigrades, et, par conséquent, sous une pression correspondante de 3 atmosphères au plus, pour qu'elle se change, en quelques minutes, en une dissolution de chlorure ammonique, et que du carbonate barytique se précipite. La même dissolution ne présente aucune trace d'altération après avoir été soumise pendant six heures à une pression qui varia de $\frac{1}{2}$ à 30 atmosphères.

Les faits parlent ici plus haut qu'une hypothèse, qui accorde à la pression une influence plus grande qu'à la température dans la formation des palagonites.

Enfin, M. de Waltershausen attaque encore ma division des montagnes de l'Islande en groupes correspondants à plusieurs périodes d'éruption. La nécessité de cette division a été sentie par d'autres que par moi. Cette manière de voir est aussi celle d'un savant danois fort instruit, et dont le séjour prolongé pendant des années en Islande rend le jugement sur cette matière très-sûr, ainsi que celui de M. Descloizeaux, qui connaît si bien la minéralogie de l'Islande.

Quoique j'attache à cette division beaucoup moins d'intérêt qu'à mes vues sur l'origine organique du sel ammoniac, j'ai saisi l'occasion d'en parler ici pour montrer combien M. de Waltershausen a eu peu de raison pour la rejeter dans son Esquisse.

NOTE

Sur l'action qu'exerce un courant circulaire formant la base d'un cône sur une aiguille aimantée placée au sommet de ce cône;

PAR M. A. BRAVAIS.

M. Gaugain ayant bien voulu me communiquer les curieuses observations qu'il venait de faire sur la boussole des tangentes, nous ne tardâmes pas à reconnaître : 1° que la distance du centre de l'aiguille au centre du courant, qui rendait les intensités proportionnelles aux tangentes, paraissait être dans un rapport déterminé avec le diamètre; 2° que ce rapport devait peu différer de celui de 1 à 4. Il restait à voir si la théorie d'Ampère était d'accord avec ce résultat.

On sait par la théorie d'Ampère qu'un élément de courant, de grandeur ds et d'intensité i, placé à une distance r d'un pôle d'aimant dont le magnétisme est désigné par μ, et incliné de l'angle ω sur la ligne de jonction du centre de l'élément au pôle, produit sur ce pôle d'aimant une force électrodynamique dirigée suivant la normale au plan du triangle dont le sommet est au pôle d'aimant, et qui a pour base l'élément ds. On sait que cette force peut, dans les conditions ordinaires que nous étudions, être considérée comme appliquée au pôle de l'aimant, et que, si l'on mène par ce point trois axes rectangulaires qui seront pris pour axes des x, y et z, la résultante électrodynamique se décomposera dans les trois composantes suivantes :

$$\frac{\mu i \sin\omega\, ds}{r^2}\cos\alpha,\quad \frac{\mu i \sin\omega\, ds}{r^2}\cos\beta,\quad \frac{\mu i \sin\omega\, ds}{r^2}\cos\gamma,$$

α, β, γ étant les angles de la normale avec les axes des x, des y et des z.

L'aire du triangle *élémentaire* qui a ds pour base et le pôle

d'aimant pour sommet, a pour valeur absolue $\frac{1}{2} r \sin \omega \, ds$, et ses projections sur les trois plans coordonnés des yz, des xz et des xy, sont

$$\frac{1}{2} r \sin \omega \, ds \cos \alpha, \quad \frac{1}{2} r \sin \omega \, ds \cos \beta, \quad \frac{1}{2} r \sin \omega \, ds \cos \gamma.$$

Si donc on représente par dA, dB, dC les aires de ces trois projections infiniment petites, on pourra écrire l'expression des trois composantes sous la forme suivante :

$$\frac{\mu i}{r^3} 2\,dA, \quad \frac{\mu i}{r^3} 2\,dB, \quad \frac{\mu i}{r^3} 2\,dC.$$

Si l'on nomme x, y, z les coordonnées du point de départ du courant dans l'élément, et $x+dx$, $y+dy$, $z+dz$ celles du point d'arrivée dans le même élément, on peut remplacer

$$2\,dA, \quad 2\,dB \quad \text{et} \quad 2\,dC$$

par

$$y\,dz - z\,dy, \quad z\,dx - x\,dz \quad \text{et} \quad x\,dy - y\,dx.$$

Il suffira donc, dans chaque cas particulier, d'exprimer x, y, z, ainsi que r qui est égal à $(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$, en fonction d'une variable indépendante convenablement choisie, et d'intégrer, dans toute l'étendue du courant, les formules

$$\int \frac{\mu i}{r^3} (y\,dz - z\,dy) = X,$$

$$\int \frac{\mu i}{r^3} (z\,dx - x\,dz) = Y,$$

$$\int \frac{\mu i}{r^3} (x\,dy - y\,dx) = Z;$$

X, Y, Z seront les trois composantes de la force cherchée.

Étant donné un courant électrique circulaire d'intensité i et de rayon R, placé dans le plan du méridien magnétique, supposons que ce courant aille du nadir au zénith par le

nord; dans le plan horizontal qui contient le centre de ce courant, à une distance N vers le nord et à une distance E vers l'est, plaçons un pôle nord d'aimant d'intensité μ; appelons φ la valeur trigonométrique de l'arc du courant compté à partir du point nord du courant et dans le sens de ce dernier, c'est-à-dire du nord vers le zénith, jusqu'au point x, y, z, où commence l'élément du courant. Prenons pour axe des x positives la droite allant du pôle à l'est magnétique, pour axe des y positives la ligne allant du pôle au nord magnétique, pour axe des z positives la droite allant du pôle au zénith; nous aurons, sur le courant,

$$x = -E, \quad y = R\cos\varphi - N, \quad z = R\sin\varphi;$$

$$y\,dz - z\,dy = R(R - N\cos\varphi)\,d\varphi,$$

$$z\,dx - x\,dz = RE\cos\varphi\,d\varphi,$$

$$x\,dy - y\,dx = RE\sin\varphi\,d\varphi;$$

$$r^3 = (E^2 + R^2 + N^2 - 2NR\cos\varphi)^{\frac{3}{2}}.$$

$$X = \int_0^{2\pi} \frac{\mu i R(R - N\cos\varphi)\,d\varphi}{(E^2 + R^2 + N^2 - 2NR\cos\varphi)^{\frac{3}{2}}},$$

$$Y = \int_0^{2\pi} \frac{\mu i RE\cos\varphi\,d\varphi}{(E^2 + R^2 + N^2 - 2NR\cos\varphi)^{\frac{3}{2}}},$$

$$Z = \int_0^{2\pi} \frac{\mu i RE\sin\varphi\,d\varphi}{(E^2 + R^2 + N^2 - 2NR\cos\varphi)^{\frac{3}{2}}}.$$

Si l'on change φ en $2\pi - \varphi$, l'élément différentiel de l'intégrale Z change de signe en conservant sa valeur absolue, ce qui prouve que l'on a $Z = 0$; dans X et Y, l'élément conserve sa valeur. On aura donc

$$X = \int_0^{\pi} \frac{2\mu i R(R - N\cos\varphi)\,d\varphi}{(E^2 + R^2 + N^2 - 2NR\cos\varphi)^{\frac{3}{2}}},$$

$$Y = \int_0^{\pi} \frac{2\mu i RE\cos\varphi\,d\varphi}{(E^2 + R^2 + N^2 - 2NR\cos\varphi)^{\frac{3}{2}}},$$

$$Z = 0;$$

et si l'on pose $\varphi = 2\psi$, $E^2 + (R+N)^2 = F^2$,

$$X = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{4\mu i R(R+N-2N\cos^2\psi)\,d\psi}{(F^2 - 4NR\cos^2\psi)^{\frac{3}{2}}},$$

$$Y = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{4\mu i RE(2\cos^2\psi - 1)\,d\psi}{(F^2 - 4NR\cos^2\psi)^{\frac{3}{2}}};$$

ces valeurs peuvent s'exprimer par des fonctions elliptiques complètes de première et de deuxième espèces, ayant pour module $\frac{2\sqrt{NR}}{F}$, N étant considéré comme essentiellement positif.

Je supposerai maintenant que le pôle nord considéré appartienne à une aiguille aimantée, dirigée horizontalement, dont le centre est invariablement fixé au sommet d'un cône droit ayant pour base le courant, et éloigné d'une distance D vers l'est du plan du courant. Je supposerai que l'aiguille offre deux pôles situés symétriquement par rapport à son centre, et placés, chacun d'eux, à la distance l de ce centre, et, de plus, que l'aiguille soit déviée par une cause quelconque de la méridienne magnétique, en restant dans le plan de l'horizontale; j'appellerai Δ l'angle de déviation du pôle nord compté du nord vers l'est. Il est clair que, dans ces conditions, on aura

$$N = l\cos\Delta,$$
$$E = D + l\sin\Delta;$$

et si l'on substitue ces valeurs en r^3, il viendra

$$r^3 = (R^2 + D^2 + l^2 + 2lD\sin\Delta - 2lR\cos\Delta\cos\varphi)^{\frac{3}{2}},$$

et faisant, pour abréger, $\rho^2 = R^2 + D^2 + l^2$, on aura

$$r^3 = (\rho^2 + 2lD\sin\Delta - 2lR\cos\Delta\cos\varphi)^{\frac{3}{2}},$$

$$X = 2\mu i R\int_0^{\pi} \frac{R - l\cos\Delta\cos\varphi}{r^3}\,d\varphi,$$

$$Y = 2\mu i R\int_0^{\pi} \frac{D\cos\varphi + l\sin\Delta\cos\varphi}{r^3}\,d\varphi.$$

Le moment de ces forces, estimé positivement, s'il agit pour faire tourner le pôle nord du nord vers l'est, aura pour valeur

$$X l \cos\Delta - Y l \sin\Delta$$

$$= 2\mu i R l \int_0^\pi \frac{R\cos\Delta - (D\sin\Delta + l)\cos\varphi}{r^3} d\varphi.$$

Si l'on transporte par la pensée le pôle nord au point de l'espace qu'occupe le pôle sud, on obtiendra l'action exercée par le courant sur le pôle dans cette nouvelle position en changeant le signe de l, et le nouveau moment sera

$$-2\mu i R l \int_0^\pi \frac{R\cos\Delta - (D\sin\Delta - l)\cos\varphi}{r_1^3} d\varphi,$$

où l'on a

$$r_1^3 = (\rho^2 - 2lD\sin\Delta + 2lR\cos\Delta\cos\varphi)^{\frac{3}{2}};$$

et si l'on change la nature du pôle, pour en faire un pôle sud de même intensité μ, le moment de la nouvelle force sera, par un simple changement de signe,

$$2\mu i R l \int_0^\pi \frac{R\cos\Delta - (D\sin\Delta - l)\cos\varphi}{r_1^3} d\varphi.$$

L'action rotatoire totale que les forces électrodynamiques exercent sur l'aiguille aura pour valeur la somme des actions exercées sur les deux pôles, et tendra à faire tourner l'aiguille du nord vers l'est autour de son centre; elle aura donc pour expression

$$2\mu i R l \left\{ \begin{array}{l} \displaystyle\int_0^\pi r^{-3}(R\cos\Delta - D\sin\Delta\cos\varphi - l\cos\varphi)\,d\varphi \\ \displaystyle + \int_0^\pi r_1^{-3}(R\cos\Delta - D\sin\Delta\cos\varphi + l\cos\varphi)\,d\varphi \end{array} \right\},$$

et posant $R\cos\Delta = a$, $D\sin\Delta = b$,

$$\frac{4\mu i R l}{\rho^3}\cdot\frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l}\displaystyle\int_0^{\pi}\frac{a-b\cos\varphi-l\cos\varphi}{\left[1+\frac{2l}{\rho^2}(b-a\cos\varphi)\right]^{\frac{3}{2}}}d\varphi\\ \displaystyle+\int_0^{\pi}\frac{a-b\cos\varphi+l\cos\varphi}{\left[1-\frac{2l}{\rho^2}(b-a\cos\varphi)\right]^{\frac{3}{2}}}d\varphi\end{array}\right\}:$$

c'est l'expression du couple électrodynamique agissant sur l'aiguille.

Nous allons ordonner cette expression suivant les puissances de l, longueur beaucoup plus petite que R et ρ.

En développant et formant la demi-somme des deux intégrales, on aura sous le signe $\int_0^{\pi}$,

$$(a-b\cos\varphi)\left[\begin{array}{l}1+\frac{3.5}{1.2}\frac{l^2}{\rho^4}(b-a\cos\varphi)^2\\ \quad+\frac{3.5.7.9}{1.2.3.4}\frac{l^4}{\rho^8}(b-a\cos\varphi)^4+\ldots\end{array}\right]$$

$$+\,l\cos\varphi\left[\begin{array}{l}\frac{3}{1}\frac{l}{\rho^2}(b-a\cos\varphi)+\frac{3.5.7}{1.2.3}\frac{l^3}{\rho^6}(b-a\cos\varphi)^3\\ \quad+\frac{3.5.7.9.11}{1.2.3.4.5}\frac{l^5}{\rho^{10}}(b-a\cos\varphi)^5+\ldots\end{array}\right].$$

Pour intégrer cette expression, on remarquera que l'on a

$$\int_0^{\pi}d\varphi=\pi,\quad \int_0^{\pi}\cos^2\varphi\,d\varphi=\frac{1}{2}\pi,$$

$$\int_0^{\pi}\cos^4\varphi\,d\varphi=\frac{1.3}{2.4}\pi,\quad \int_0^{\pi}\cos^6\varphi\,d\varphi=\frac{1.3.5}{2.4.6}\pi,\ldots,$$

et aussi

$$\int_0^{\pi}(a-b\cos\varphi)(b-a\cos\varphi)^{2n}d\varphi$$

$$=\frac{2n+2}{2n+1}\int_0^{\pi}-\cos\varphi\,(b-a\cos\varphi)^{2n+1}d\varphi.$$

Ainsi notre intégrale peut se mettre sous la forme

$$\left(\frac{2}{1}-\frac{3}{1}\cdot\frac{l^2}{\rho^2}\right)\int_0^\pi -\cos\varphi\,(b-a\cos\varphi)\,d\varphi$$

$$+\left(\frac{4}{3}\cdot\frac{3.5}{1.2}\frac{l^2}{\rho^4}-\frac{3.5.7}{1.2.3}\frac{l^4}{\rho^6}\right)\int_0^\pi -\cos\varphi\,(b-a\cos\varphi)^3 d\varphi$$

$$+\left(\frac{6}{5}\frac{3.5.7.9}{1.2.3.4}\frac{l^4}{\rho^8}-\frac{3.5.7.9.11}{1.2.3.4.5}\frac{l^6}{\rho^{10}}\right)\int_0^\pi \text{etc.}$$

On a d'ailleurs

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\pi -\cos\varphi\,(b-a\cos\varphi)=a\,\frac{1}{2}=\frac{1}{2}\,a,$$

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\pi -\cos\varphi\,(b-a\cos\varphi)^3=3\,ab^2\,\frac{1}{2}+a^3\,\frac{1.2}{2.4}$$

$$=\frac{1.3}{2.4}\,a\,(a^2+4\,b^2),$$

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\pi -\cos\varphi\,(b-a\cos\varphi)^5=$$

$$=5\,ab^4\,\frac{1}{2}+10\,a^3\,b^2\,\frac{1.3}{2.4}+a^5\,\frac{1.3.5}{2.4.6}$$

$$=\frac{1.3.5}{2.4.6}\,a\,(a^4+12\,a^2b^2+8\,b^4),$$

et, en général,

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\pi -\cos\varphi\,(b-a\cos\varphi)^{2n+1}$$

$$=\frac{1.3\ldots 2n+1}{2.4\ldots 2n+2}\left[\begin{array}{l} a^{2n}+\frac{n}{1}\cdot\frac{2n+2}{1}\,a^{2n-2}\,b^2 \\ \quad +\frac{n\,(n-1)}{1.2}\,\frac{2n+2}{1}\,\frac{2n}{3}\,a^{2n-4}\,b^4+\ldots \end{array}\right];$$

ce qui donne pour la valeur du couple électrodynamique,

$$\frac{4\mu i R\,l\pi a}{\rho^3}\left\{\begin{array}{l} 1-\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{1}\frac{l^2}{\rho^2}+\left(\frac{1}{2}\cdot\frac{3.5}{1.2}\frac{l^2}{\rho^2}-\frac{1.3}{2.4}\,\frac{3.5.7}{1.2.3}\frac{l^4}{\rho^6}\right)(a^2+4\,b^2) \\ +\left(\frac{1.3}{2.4}\,\frac{3.5.7.9}{1.2.3.4}\frac{l^4}{\rho^8}-\frac{1.3.5}{2.4.6}\,\frac{3.5.7.9.11}{1.2.3.4.5}\frac{l^6}{\rho^{10}}\right) \\ \times(a^4+12\,a^2\,b^2+8\,b^4)+\ldots \end{array}\right\}.$$

Si l'on nomme M l'intensité magnétique horizontale du globe terrestre, les composantes du couple terrestre agissant sur l'aiguille auront pour valeur $M\mu$; et en multipliant ce nombre par le bras de levier $2l \sin \Delta$, on aura, pour la valeur du couple terrestre, $2M\mu l \sin \Delta$; cette action tendant à faire revenir l'aiguille de l'est vers le nord, sera contraire à l'action électromagnétique. Si donc on veut que l'aiguille soit en équilibre avec l'angle de déviation Δ, il faudra égaler ces deux expressions.

Égalant, divisant par $2\mu l \cos \Delta$, et remarquant que

$$a = R \cos \Delta,$$

on trouve

$$M \operatorname{tang} \Delta$$

$$= \frac{2\pi R^2 i}{\rho^3} \left\{ \begin{array}{l} 1 - \frac{3}{2}\frac{l^2}{\rho^2} + \left(\frac{15}{4}\frac{l^2}{\rho^4} - \frac{105}{16}\frac{l^4}{\rho^6}\right)(a^2 + 4b^2) \\ + \left(\frac{945}{64}\frac{l^4}{\rho^8} - \frac{3465}{128}\frac{l^6}{\rho^{10}}\right)(a^4 + 12a^2b^2 + 8b^4) + \ldots \end{array} \right\}.$$

On a maintenant

$$a^2 + 4b^2 = R^2 + (4D^2 - R^2)\sin^2\Delta,$$

$$a^4 + 12a^2b^2 + 8b^4 = R^4 + (12R^2D^2 - 2R^4)\sin^2\Delta$$
$$+ (R^4 - 12R^2D^2 + 8D^4)\sin^4 D;$$

en substituant ces valeurs, on pourra obtenir le développement, par rapport aux puissances paires de $\sin \Delta$.

Si l'on se borne à tenir compte des termes en l^2, il vient simplement

$$i = \frac{M\rho^3 \operatorname{tang} \Delta}{2\pi R^2}\left[1 - \frac{3}{2}\frac{l^2}{\rho^2} + \frac{15 l^2}{4\rho^4}(a^2 + 4b^2)\right]^{-1},$$

et l'on pourra écrire

$$\rho^2 = (R^2 + D^2)\left(1 + \frac{l^2}{R^2 + D^2}\right),$$

$$\rho^3 = (R^2 + D^2)^{\frac{3}{2}}\left(1 + \frac{3}{2}\frac{l^2}{R^2 + D^2}\right),$$

$$i = \frac{M(R^2+D^2)^{\frac{3}{2}} \tang \Delta}{2\pi R^2}$$

$$\times \left\{ \begin{aligned} & 1 + \frac{3}{2}\frac{l^2}{R^2+D^2} - \frac{15}{4}\frac{l^2}{(R^2+D^2)^2}[R^2 + (4D^2 - R^2)\sin^2\Delta] \\ & + \frac{3}{2}\frac{l^2}{R^2+D^2} \end{aligned} \right\}$$

$$= \frac{M(R^2+D^2)^{\frac{3}{2}}}{2\pi R^2}\left[1 - \frac{3l^2(R^2-4D^2)}{4(R^2+D^2)^2}\right]$$

$$\times \left[1 + \frac{15l^2(R^2-4D^2)\sin^2\Delta}{4(R^2+D^2)^2}\right] \tang \Delta.$$

Si l'on désigne par K la partie constante de cette expression, c'est-à-dire

$$\frac{M(R^2+D^2)^{\frac{3}{2}}}{2\pi R^2}\left[1 - \frac{3l^2(R^2-4D^2)}{4(R^2+D^2)^2}\right],$$

on aura

$$i = K \tang \Delta \left[1 + \frac{15l^2(R^2-4D^2)}{4(R^2+D^2)^2}\sin^2\Delta\right],$$

où K ne dépend pas de Δ, mais seulement des grandeurs M, R, D et l.

On pourra aussi écrire de même

$$G = \frac{15l^2}{R^2},$$

G étant un nombre indépendant de D; il vient alors

$$i = K \tang \Delta \left[1 + G\left(\frac{1}{4} - \frac{D^2}{R^2}\right)\left(1 + \frac{D^2}{R^2}\right)^{-2} \sin^2\Delta\right].$$

Ainsi, en général, i n'est pas exactement proportionnel à tang Δ; lorsque l'on a $\frac{D^2}{R^2} < \frac{1}{4}$, l'intensité croît plus rapidement que la tangente de la déviation; pour $\frac{D^2}{R^2} = \frac{1}{4}$, l'intensité est proportionnelle à la tangente, sauf les termes en l^4, qui ont été négligés; enfin, pour $\frac{D^2}{R^2} > \frac{1}{4}$, l'intensité croît moins vite que la tangente, et l'erreur provenant de l'hypothèse de l'exacte proportionnalité change de signe.

On peut se rendre un compte exact de ces variations en posant

$$R = 1 \quad \text{et} \quad z = \left(\frac{1}{4} - D^2\right)(1 + D^2)^{-2},$$

et discutant, pour des valeurs croissantes de D, le lieu géométrique des points d'abscisse D et d'ordonnée z. On trouve une courbe qui coupe l'axe des abscisses aux points $D = \pm \frac{1}{2}$; elle offre trois maxima ou minima : le maximum $\frac{1}{4}$ correspondant à $D = 0$, et les deux minima $-\frac{1}{5}$ correspondant à $D = \pm \sqrt{\frac{3}{2}}$; enfin quatre points d'inflexion correspondant à $D = \pm \frac{1}{2}\sqrt{7 \pm \sqrt{41}}$; elle a pour asymptotes les deux branches de l'axe des abscisses.

Ainsi, à mesure que D augmente, l'erreur mesurée par le coefficient z va de $\frac{1}{4}$ à zéro, devient nulle pour $D = \frac{1}{2}R$; puis devenne négative, elle atteint pour $D = \pm \sqrt{\frac{3}{2}}R$ son maximum négatif $\frac{1}{5}$, et va ensuite en se rapprochant de zéro jusqu'à l'infini. Ces résultats sont précisément ceux que l'expérience a indiqués à M. Gaugain.

On remarquera que lorsque l'on pose

$$R^2 - 4D^2 = 0,$$

on a

$$a^2 + 4b^2 = R^2,$$

$$a^4 + 12a^2b^2 + 8b^4 = R^4 + R^4 \sin^2\Delta - \frac{3}{2}R^4 \sin^4\Delta;$$

donc, en tenant compte de l^4 et négligeant l^6, on a alors

$$i = \frac{M\rho^3 \tan\Delta}{2\pi R^2}$$

$$\times \left[\begin{array}{l} 1 - \frac{3}{2}\frac{l^2}{\rho^2} + \left(\frac{15}{4}\frac{l^2}{\rho^4} - \frac{105}{16}\frac{l^4}{\rho^6}\right)R^2 \\ + \frac{945}{64}\frac{l^4 R^4}{\rho^8}\sin^2\Delta\left(1 - \frac{3}{2}\sin^2\Delta\right) \end{array} \right]^{-1},$$

de sorte que i se présente alors sous la forme

$$K \operatorname{tang} \Delta \left[1 + \frac{945}{64} \frac{l^4 R^4}{\rho^8} \sin^2 \Delta \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Delta \right) \right]^{-1}.$$

Le facteur $\sin^2 \Delta \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Delta \right)$ a toujours une valeur absolue inférieure à $\frac{1}{6}$ tant que l'on a $\Delta < 64^\circ$, ce qui est dans les limites de l'usage ordinaire de la boussole. Si donc la quantité

$$\frac{1}{6} \cdot \frac{945}{64} \frac{l^4 R^4}{\left(\frac{5}{4} R^2\right)} = \frac{126}{125} \frac{l^4}{R^4}$$

est une fraction négligeable, la méthode de M. Gaugain donnera l'intensité proportionnelle à la tangente des déviations, avec un degré de précision très-satisfaisant.

Par exemple, pour une aiguille dont la longueur magnétique serait un cinquième du diamètre du cercle, l'erreur ne dépasserait pas $\frac{1}{600^e}$; et si le rapport était celui de 1 à 6, l'erreur maximum serait réduite à $\frac{1}{1300}$, ce qui paraît devoir être très-suffisant dans la pratique.

En résumé, dans une boussole de tangente disposée d'après les idées de M. Gaugain, l'aiguille étant soit vers l'est, soit vers l'ouest, à une distance D du centre du courant dont le rayon est R, les intensités observées seront très-sensiblement proportionnelles à

$$\operatorname{tang} \Delta \left[1 + \frac{15 l^2 (R^2 - 4 D^2)}{4 (R^2 + D^2)^2} \sin^2 \Delta \right].$$

RECHERCHES

Sur les sulfures décomposables par l'eau; suivies de considérations générales sur la silice anhydre et hydratée et sur la production des eaux sulfureuses et siliceuses;

PAR M. E. FREMY.

Lorsque l'on examine l'action de l'eau sur les différents sulfures, on reconnaît que ces composés peuvent être partagés en trois classes : la première se compose des sulfures alcalins et alcalino-terreux, qui se dissolvent dans l'eau; la deuxième est formée par les sulfures insolubles, et la troisième comprend les sulfures qui sont décomposés par l'eau. Ces derniers sulfures n'ont été en quelque sorte qu'entrevus par les chimistes; comme ils résultent de l'action de la vapeur de soufre sur des corps simples, tels que le bore, le silicium, l'aluminium, etc., dont la préparation est très-difficile, on n'avait pu jusqu'à présent les produire qu'en très-petite quantité, et en faire, par conséquent, une étude incomplète.

J'ai pensé que des recherches sur les sulfures décomposables par l'eau combleraient une véritable lacune qui existe dans la chimie minérale, et qu'elles offriraient, en outre, un intérêt véritable au point de vue géologique. Ces sulfures produisent en effet, dans leur contact avec l'eau, quelques-uns des phénomènes que l'on observe dans la formation des sources sulfureuses, et l'un d'eux, le sulfure de silicium, mis en présence de l'eau, forme des eaux siliceuses qui présentent une grande analogie avec celle des geysers d'Islande.

Pour étudier d'une manière complète les questions qui se rattachent à la décomposition des sulfures par l'eau, je me suis appliqué d'abord à trouver une méthode qui me permît de préparer facilement tous ces sulfures : c'est cette méthode générale que je vais d'abord faire connaître.

On sait que le soufre n'exerce aucune action sur la silice, l'acide borique, la magnésie et l'alumine; j'ai pensé qu'il serait peut-être possible de remplacer dans ces corps l'oxygène par du soufre, en faisant intervenir une seconde affinité, comme celle du carbone pour l'oxygène. Ces décompositions produites par deux affinités sont fréquentes en chimie; c'est ainsi que le chlore et le charbon, en agissant simultanément sur la silice ou sur l'alumine, produisent des chlorures de silicium et d'aluminium, et que le sulfure de carbone décompose l'oxyde de chrome et forme du sulfure de chrome.

En me fondant sur les observations précédentes, j'ai donc pensé que le sulfure de carbone pourrait agir, sous l'influence d'une température élevée, sur la silice, l'acide borique, l'alumine et la magnésie, et produire facilement les sulfures de silicium, de bore, d'aluminium et de magnésium.

L'expérience est venue confirmer cette prévision; j'ai pu obtenir, en effet, presque tous les sulfures qui jusqu'alors n'avaient été produits que dans l'action de la vapeur de soufre sur les corps simples, en soumettant les oxydes chauffés au rouge à l'influence de la vapeur de sulfure de carbone.

Pour rendre la réaction plus facile et pour soustraire le sulfure à l'action décomposante des alcalis contenus dans le tube de porcelaine qui sert dans cette expérience, il est quelquefois utile de mélanger les oxydes à réduire avec du charbon, et de former des boulettes qui ressemblent à celles qui sont employées dans la préparation du chlorure de silicium : je place ordinairement ces boulettes dans de petites nacelles de charbon.

Après avoir indiqué la méthode générale qui m'a permis de préparer tous les sulfures décomposables par l'eau, je vais maintenant faire connaître les propriétés et la composition de ces sulfures et je donnerai successivement les par-

$$\frac{4\mu i R l}{\rho^3}\cdot\frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l}\displaystyle\int_0^{\pi}\frac{a-b\cos\varphi-l\cos\varphi}{\left[1+\frac{2l}{\rho^2}(b-a\cos\varphi)\right]^{\frac{3}{2}}}d\varphi\\ \displaystyle+\int_0^{\pi}\frac{a-b\cos\varphi+l\cos\varphi}{\left[1-\frac{2l}{\rho^2}(b-a\cos\varphi)\right]^{\frac{3}{2}}}d\varphi\end{array}\right\}:$$

c'est l'expression du couple électrodynamique agissant sur l'aiguille.

Nous allons ordonner cette expression suivant les puissances de l, longueur beaucoup plus petite que R et ρ.

En développant et formant la demi-somme des deux intégrales, on aura sous le signe $\int_0^{\pi}$,

$$\begin{array}{l}(a-b\cos\varphi)\left[\begin{array}{l}1+\frac{3.5}{1.2}\frac{l^2}{\rho^4}(b-a\cos\varphi)^2\\ \quad+\frac{3.5.7.9}{1.2.3.4}\frac{l^4}{\rho^8}(b-a\cos\varphi)^4+\ldots\end{array}\right]\\ +l\cos\varphi\left[\begin{array}{l}\frac{3}{1}\frac{l}{\rho^2}(b-a\cos\varphi)+\frac{3.5.7}{1.2.3}\frac{l^3}{\rho^6}(b-a\cos\varphi)^3\\ \quad+\frac{3.5.7.9.11}{1.2.3.4.5}\frac{l^5}{\rho^{10}}(b-a\cos\varphi)^5+\ldots\end{array}\right].\end{array}$$

Pour intégrer cette expression, on remarquera que l'on a

$$\int_0^{\pi}d\varphi=\pi,\quad \int_0^{\pi}\cos^2\varphi\, d\varphi=\frac{1}{2}\pi,$$

$$\int_0^{\pi}\cos^4\varphi\, d\varphi=\frac{1.3}{2.4}\pi,\quad \int_0^{\pi}\cos^6\varphi\, d\varphi=\frac{1.3.5}{2.4.6}\pi,\ldots,$$

et aussi

$$\int_0^{\pi}(a-b\cos\varphi)(b-a\cos\varphi)^{2n}d\varphi$$

$$=\frac{2n+2}{2n+1}\int_0^{\pi}-\cos\varphi(b-a\cos\varphi)^{2n+1}d\varphi.$$

obtenue chimiquement : le mélange est fait avec une petite quantité d'huile ; les boulettes sont calcinées au rouge dans un creuset, et introduites ensuite dans un tube de porcelaine qui communique avec une cornue contenant du sulfure de carbone.

Lorsque le tube de porcelaine est porté à la température la plus élevée qui peut être produite par un mélange de coke et de charbon de bois et qui souvent est suffisante pour ramollir les tubes, on fait passer lentement la vapeur de sulfure de carbone.

Il se forme ainsi du sulfure de silicium cristallisé en longues aiguilles soyeuses qui se condensent dans la partie froide du tube, l'obstruent au bout d'un certain temps, et qui souvent recouvrent complétement les boulettes de charbon.

Quand le sulfure de carbone n'est pas absolument sec ou qu'on a laissé de l'humidité dans les tubes, les cristaux de sulfure de silicium sont mélangés à des cristaux de silice et ne se dissolvent pas entièrement dans l'eau, en produisant un vif dégagement d'acide sulfhydrique.

C'est la solubilité complète du sulfure de silicium dans l'eau qui démontre la pureté de ce composé.

Le sulfure de silicium ainsi préparé doit être enfermé immédiatement dans des tubes de verre qu'on bouche à la lampe aux deux extrémités, parce que l'air humide le décompose rapidement.

Il m'a été impossible de produire une quantité appréciable de sulfure de silicium en faisant passer de la vapeur de soufre sur un mélange de silice et de charbon : pour transformer l'acide silicique en sulfure, il faut donc lui présenter dans le même moment et à l'état gazeux, le corps réducteur et le composé sulfurant ; on réalise ces deux conditions en employant le sulfure de carbone.

Le sulfure de silicium présente les propriétés suivantes : Il est blanc et cristallise en longues aiguilles soyeuses très-

flexibles qui ressemblent à l'amiante, et dont il m'a été impossible de déterminer la forme; il est volatil sous l'influence d'une température élevée, ou plutôt il peut être entraîné facilement par des vapeurs; il n'est pas réduit par l'hydrogène; l'air humide le décompose complétement, même à la température ordinaire, et le transforme en silice anhydre qui présente le même aspect cristallin que le sulfure de silicium.

Cette silice anhydre ne se trouve pas à l'état de quartz, car elle est soluble dans une dissolution étendue de potasse, et peut être comparée à celle que l'on obtient en calcinant au rouge l'hydrate de silice SiO^3,HO, qui se produit, comme on le sait, dans la décomposition du fluorure de silicium par l'eau.

Cette transformation si curieuse du sulfure de silicium en silice anhydre sous l'influence de l'air humide, exige plusieurs jours pour être complète.

Lorsqu'on chauffe du sulfure de silicium dans la vapeur d'eau, la décomposition est beaucoup plus rapide, et l'on obtient également de la silice qui présente l'aspect cristallin du sulfure de silicium.

En considérant au microscope ces cristaux de silice anhydre, on reconnaît qu'ils sont transparents, et qu'ils présentent dans leur intérieur un grand nombre de petites cavités qui sont produites par le dégagement de l'acide sulfhydrique.

J'ai essayé d'obtenir des cristaux de quartz en faisant arriver sur les boulettes de charbon et de silice un mélange de sulfure de carbone et de vapeur d'eau : cette expérience n'a pas présenté les résultats que j'en attendais, et a donné naissance à de la silice anhydre cristallisée, soluble dans la dissolution de potasse, et qui, par conséquent, ne se trouvait pas sous la modification qui caractérise le quartz.

Lorsque le sulfure de silicium est très-pur et qu'on le laisse tomber dans l'eau, il produit, comme je l'ai dit précédem-

ment, une vive effervescence d'acide sulfhydrique, et de la silice hydratée qui reste entièrement en dissolution dans l'eau.

Cette eau siliceuse présente quelquefois une grande stabilité; on peut la conserver pendant des mois entiers lorsqu'elle est étendue, sans qu'elle laisse déposer de la silice; mais elle devient gélatineuse et abandonne la silice qu'elle tient en dissolution quand on la concentre, lorsqu'on la porte à l'ébullition ou qu'on introduit dans la liqueur des sels alcalins solubles.

Quand la dissolution siliceuse est complétement évaporée dans le vide, elle laisse un résidu vitreux et transparent de silice hydraté, qui est alors insoluble dans l'eau.

On voit donc que le sulfure de silicium, dans son contact avec l'eau, peut donner naissance à deux phénomènes qui intéressent à un haut degré la géologie : l'un est la production d'une eau siliceuse qui peut servir à expliquer certaines incrustations de silice et la présence de cet acide dans les eaux minérales; l'autre est la formation d'une eau sulfureuse qui présente une grande analogie avec les sources sulfureuses naturelles.

Je reviendrai, à la fin de ce Mémoire, sur les considérations qui sont relatives à cette décomposition.

Il est à remarquer, du reste, que la dissolution de silice qui s'est produite dans les circonstances que je viens de faire connaître, est souvent plus stable que celle que l'on obtient en dissolvant la silice hydratée dans les acides. J'ai fait des expériences comparatives sur les dissolutions siliceuses obtenues dans les deux circonstances, et j'ai reconnu que la dissolution de silice dans les acides était quelquefois décomposée presque complétement, lorsque celle qui est produite au moyen du sulfure de silicinm ne donnait pas encore de trace de décomposition. J'ai déterminé la composition de l'hydrate de silice que l'on obtient en évaporant dans le vide une dissolution siliceuse provenant de l'action de l'eau sur le sulfure de silicium; je citerai les ré-

sultats de cette analyse :

Hydrate de silice........	1,55
Eau..................	0,260

D'où 16,7 pour 100.

Cet hydrate correspond à la formule

$$SiO^3, HO;$$

il est très-dur, et peut rayer le verre ; il est poreux, et lorsqu'on le met dans l'eau, le liquide pénètre dans les pores de l'hydrate, en déterminant un fendillement de la masse, qui est accompagné de décrépitations très-vives.

Dans des circonstances qu'il ne m'a pas été possible de déterminer exactement, cet hydrate perd la moitié de l'eau qu'il contient et présente alors la composition suivante :

Silice hydratée.......	0,265
Eau................	0,025

D'où 9,4 pour 100.

Ce qui correspond à la formule

$$(SiO^3)^2, HO.$$

La théorie donne 9 pour 100 d'eau.

Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer ici que cet hydrate se rapproche beaucoup, par sa composition, des opales qui contiennent souvent, comme on le sait, de 8 à 9 pour 100 d'eau.

L'acide azotique décompose vivement le sulfure de silicium ; il se forme, dans ce cas, de l'acide sulfurique, de la silice qui reste en dissolution dans l'acide azotique, et un dépôt abondant de soufre.

L'alcool et l'éther agissent à froid sur le sulfure de silicium, et forment des composés organiques sulfurés que j'examinerai dans un travail spécial.

Analyse du sulfure de silicium.

L'action que l'eau exerce sur le sulfure de silicium m'a permis de faire facilement l'analyse de ce composé : j'ai déterminé le soufre en appréciant la quantité d'acide sulfhydrique qui se dégage lorsque le sulfure de silicium est mis en présence de l'eau; la proportion de silicium était donnée par la quantité de silice qui reste en dissolution dans l'eau, et que l'on obtient par l'évaporation de la liqueur.

Cette analyse a donné les résultats suivants :

Dosage du soufre.

Sulfure de silicium......	0,230
Acide sulfhydrique......	0,170
Soufre................	0,160

D'où 69,5 pour 100 de soufre.

Dosage du silicium.

Sulfure de silicium......	0,149
Silice................	0,094
Silicium..............	0,0442

D'où 29,6 pour 100 de silicium.

En représentant le sulfure de silicium par la formule

$$Si\,S^3,$$

la théorie donne :

Soufre................	69,2
Silicium..............	30,8
	100,0

Le sulfure de silicium correspond donc à l'acide silicique $Si\,O^3$. Sa formule est

$$Si\,S^3.$$

Sulfure de bore.

Le sulfure de bore se produit en soumettant l'acide borique à la double influence du soufre et du charbon : le sul-

fure de bore se prépare donc comme le sulfure de silicium; seulement l'acide borique paraît être plus difficile à décomposer que l'acide silicique, car le sulfure de carbone n'agit pas seul sur l'acide borique : il faut, pour obtenir le sulfure de bore, mélanger préalablement l'acide borique avec du noir de fumée.

Pour préparer le sulfure de bore, je fais donc passer de la vapeur de sulfure de bore sur des boulettes d'acide borique et de charbon qui sont placées dans des nacelles de charbon, et introduites dans un tube de porcelaine que l'on chauffe au rouge vif.

Il est impossible, dans cette expérience, d'éviter la production du sulfure de silicium, qui résulte de l'action du sulfure de carbone sur la couverte feldspathique qui se trouve dans le tube de porcelaine. On obtient donc un mélange de sulfure de silicium et de sulfure de bore; mais comme le sulfure de bore est plus volatil que le sulfure de silicium, en profitant de cette différence de volatilité, on opère la séparation de ces deux sulfures.

Dans ce but, on adapte au tube de porcelaine deux flacons condensateurs qui plongent dans des mélanges réfrigérants formés de glace et de sel, et l'on fait passer avec rapidité la vapeur de sulfure de carbone, de manière à entraîner le sulfure de bore : le sulfure de silicium reste en grande partie dans le tube de porcelaine, tandis que le sulfure de bore vient se rendre dans les deux flacons, et se trouve en suspension dans l'excès de sulfure de carbone qui est venu s'y condenser.

La liqueur est filtrée rapidement à l'air, ou mieux, dans une atmosphère d'hydrogène, pour éviter l'altération du sulfure de bore.

Le sulfure de bore ainsi obtenu est solide, d'un blanc légèrement jaunâtre; on le trouve quelquefois cristallisé en petites houppes cristallines assez dures, et qui n'ont jamais l'éclat de celles qui sont produites par le sulfure de silicium.

Son odeur est à la fois piquante et sulfureuse ; elle rappelle celles du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène gazeux ; elle affecte vivement les yeux.

Le sulfure de bore est décomposé par l'eau avec la plus grande vivacité : il se produit, dans ce cas, de l'acide sulfhydrique, de l'acide borique et un léger dépôt de soufre. Cette production de soufre pourrait faire supposer qu'il existe un sulfure de bore correspondant à un degré d'oxydation du bore plus oxygéné que l'acide borique.

Le sulfure de bore chauffé dans un courant d'hydrogène entre en fusion, perd une petite quantité de soufre, et donne un produit qui dégage encore de l'acide sulfhydrique en abondance lorsqu'on le met en contact avec l'eau.

Le sulfure de bore réagit sur l'alcool et l'éther, et donne naissance à des produits sulfurés dont je me contente de signaler ici la production, et que j'examinerai plus tard.

Analyse du sulfure de bore.

J'ai appliqué à l'analyse du sulfure de bore la méthode que j'avais employée pour faire l'analyse du sulfure de silicium. En déterminant les quantités d'acide sulfhydrique et d'acide borique qui se forment dans la réaction de l'eau sur le sulfure de bore, il m'a été facile d'analyser ce composé. Je reproduis ici les résultats de cette analyse. J'ai opéré sur du sulfure de bore se trouvant dans le deuxième flacon condensateur, et qui, par conséquent, pouvait être considéré comme ne contenant ni sulfure de silicium, ni acide borique libre :

Sulfure de bore........	0,250
Acide borique..........	0,152
Bore	0,0474

D'où 18,9 pour 100 de bore et 81,1 de soufre.

En représentant le sulfure de bore par la formule

$$BoS^3,$$

la théorie donne :

Bore..................	18,4
Soufre................	81,6
	100,0

Sulfure d'aluminium.

Je prépare le sulfure d'aluminium en soumettant à l'influence des vapeurs de sulfure de carbone, de l'alumine, qui est placée dans de petites nacelles de charbon et que l'on chauffe au rouge blanc. La présence du charbon divisé ne paraît pas utile dans la préparation de ce sulfure.

Le sulfure d'aluminium n'est pas volatil ; il reste dans les nacelles de charbon et présente l'aspect d'une masse vitreuse et fondue : dans son contact avec l'eau, il se trouve immédiatement décomposé, dégage de l'acide sulfhydrique et produit de l'alumine qui se précipite complétement sans entrer en dissolution dans l'eau. La liqueur soumise à l'évaporation ne contient pas de traces d'alumine ; l'alumine qui résulte de cette décomposition est immédiatement soluble dans les acides étendus.

Le sulfure d'aluminium chauffé au rouge dans un courant de vapeur d'eau est décomposé, donne de l'alumine qui se présente alors en petits grains transparents et qui possèdent la dureté du corindon, mais sur lesquels il m'a été impossible d'observer une forme cristalline déterminée.

Analyse du sulfure d'aluminium.

L'analyse de ce sulfure présentait une certaine difficulté ; en effet, le sulfure d'aluminium n'étant pas volatil se trouve toujours mélangé à de l'alumine qui n'a pas été décomposée par le sulfure de carbone.

Il est impossible, en effet, de transformer entièrement l'alumine en sulfure d'aluminium. J'ai souvent chauffé au

rouge vif pendant cinq ou six heures, dans de la vapeur de sulfure de carbone, une petite quantité d'alumine qui ne dépassait pas 1 gramme; en examinant le produit de la réaction, je le trouvais toujours formé par un mélange d'alumine et de sulfure d'aluminium : ce dernier sulfure étant fusible et fixe, recouvre l'alumine et l'empêche d'être entièrement décomposée par la vapeur de sulfure de carbone.

L'alumine que l'on trouve ainsi mêlée au sulfure d'aluminium, et qui a été exposée à une température rouge pendant longtemps, est très-dure; elle raye le verre, elle se présente en grains qui sont entièrement insolubles dans les acides. C'est en me fondant sur cette dernière propriété qu'il m'a été possible de faire l'analyse exacte du sulfure d'aluminium mélangé à l'alumine. En effet, traitant par l'eau un poids connu du mélange, et déterminant, d'une part, l'acide sulfhydrique qui se dégage, et, de l'autre, la quantité d'alumine soluble dans les acides qui résulte de cette décomposition, j'appréciais ainsi les deux éléments du sulfure d'aluminium.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Sulfure d'aluminium.....	0,365
Aluminium..	0,137
Soufre................	0,228

ce qui donne en centièmes :

Aluminium.............	37,5
Soufre................	62,5

Représentant le sulfure d'aluminium par la formule

$$Al^2S^3,$$

la théorie donne :

Aluminium.............	36,3
Soufre................	63,7
	100,0

ticularités qui se rapportent à la préparation de chacun d'eux.

Sulfure de silicium.

Le sulfure de silicium avait été obtenu par Berzelius, en faisant chauffer jusqu'au rouge blanc du silicium dans du soufre gazeux.

M. Is. Pierre avait également constaté la formation du sulfure de silicium dans les décompositions du chlore de silicium par l'acide sulfhydrique.

Ce sulfure n'avait été produit par ces deux méthodes qu'en très-petite quantité; aussi les propriétés de ce corps étaient à peine connues, et son analyse n'avait pas encore été faite.

J'ai reconnu que le sulfure de silicium prend naissance toutes les fois que la silice libre ou combinée se trouve soumise à l'action du sulfure de carbone.

La silice qui est à l'état de liberté est attaquée plus facilement que celle qui se trouve en combinaison avec les bases; toutefois, les substances vitreuses, la porcelaine, le feldspath, donnent du sulfure de silicium lorsqu'on les chauffe fortement dans la vapeur de sulfure de carbone.

Cette action est facilitée par la présence du charbon, qui cependant n'est pas indispensable.

Le quartz peut produire du sulfure de silicium; mais je me suis assuré que la décomposition est beaucoup plus rapide lorsqu'on prend la silice préparée par des méthodes chimiques, en décomposant le fluorure de silicium par l'eau ou les silicates par les acides : on sait que cette silice est caractérisée par la solubilité dans les dissolutions alcalines, propriété qu'elle conserve même après une calcination au rouge.

Pour préparer le sulfure de silicium avec facilité, je commence par faire des boulettes de noir de fumée et de silice

obtenue chimiquement : le mélange est fait avec une petite quantité d'huile ; les boulettes sont calcinées au rouge dans un creuset, et introduites ensuite dans un tube de porcelaine qui communique avec une cornue contenant du sulfure de carbone.

Lorsque le tube de porcelaine est porté à la température la plus élevée qui peut être produite par un mélange de coke et de charbon de bois et qui souvent est suffisante pour ramollir les tubes, on fait passer lentement la vapeur de sulfure de carbone.

Il se forme ainsi du sulfure de silicium cristallisé en longues aiguilles soyeuses qui se condensent dans la partie froide du tube, l'obstruent au bout d'un certain temps, et qui souvent recouvrent complétement les boulettes de charbon.

Quand le sulfure de carbone n'est pas absolument sec ou qu'on a laissé de l'humidité dans les tubes, les cristaux de sulfure de silicium sont mélangés à des cristaux de silice et ne se dissolvent pas entièrement dans l'eau, en produisant un vif dégagement d'acide sulfhydrique.

C'est la solubilité complète du sulfure de silicium dans l'eau qui démontre la pureté de ce composé.

Le sulfure de silicium ainsi préparé doit être enfermé immédiatement dans des tubes de verre qu'on bouche à la lampe aux deux extrémités, parce que l'air humide le décompose rapidement.

Il m'a été impossible de produire une quantité appréciable de sulfure de silicium en faisant passer de la vapeur de soufre sur un mélange de silice et de charbon : pour transformer l'acide silicique en sulfure, il faut donc lui présenter dans le même moment et à l'état gazeux, le corps réducteur et le composé sulfurant ; on réalise ces deux conditions en employant le sulfure de carbone.

Le sulfure de silicium présente les propriétés suivantes : Il est blanc et cristallise en longues aiguilles soyeuses très-

flexibles qui ressemblent à l'amiante, et dont il m'a été impossible de déterminer la forme; il est volatil sous l'influence d'une température élevée, ou plutôt il peut être entraîné facilement par des vapeurs; il n'est pas réduit par l'hydrogène; l'air humide le décompose complétement, même à la température ordinaire, et le transforme en silice anhydre qui présente le même aspect cristallin que le sulfure de silicium.

Cette silice anhydre ne se trouve pas à l'état de quartz, car elle est soluble dans une dissolution étendue de potasse, et peut être comparée à celle que l'on obtient en calcinant au rouge l'hydrate de silice SiO^3,HO, qui se produit, comme on le sait, dans la décomposition du fluorure de silicium par l'eau.

Cette transformation si curieuse du sulfure de silicium en silice anhydre sous l'influence de l'air humide, exige plusieurs jours pour être complète.

Lorsqu'on chauffe du sulfure de silicium dans la vapeur d'eau, la décomposition est beaucoup plus rapide, et l'on obtient également de la silice qui présente l'aspect cristallin du sulfure de silicium.

En considérant au microscope ces cristaux de silice anhydre, on reconnaît qu'ils sont transparents, et qu'ils présentent dans leur intérieur un grand nombre de petites cavités qui sont produites par le dégagement de l'acide sulfhydrique.

J'ai essayé d'obtenir des cristaux de quartz en faisant arriver sur les boulettes de charbon et de silice un mélange de sulfure de carbone et de vapeur d'eau : cette expérience n'a pas présenté les résultats que j'en attendais, et a donné naissance à de la silice anhydre cristallisée, soluble dans la dissolution de potasse, et qui, par conséquent, ne se trouvait pas sous la modification qui caractérise le quartz.

Lorsque le sulfure de silicium est très-pur et qu'on le laisse tomber dans l'eau, il produit, comme je l'ai dit précédem-

ment, une vive effervescence d'acide sulfhydrique, et de la silice hydratée qui reste entièrement en dissolution dans l'eau.

Cette eau siliceuse présente quelquefois une grande stabilité ; on peut la conserver pendant des mois entiers lorsqu'elle est étendue, sans qu'elle laisse déposer de la silice ; mais elle devient gélatineuse et abandonne la silice qu'elle tient en dissolution quand on la concentre, lorsqu'on la porte à l'ébullition ou qu'on introduit dans la liqueur des sels alcalins solubles.

Quand la dissolution siliceuse est complétement évaporée dans le vide, elle laisse un résidu vitreux et transparent de silice hydraté, qui est alors insoluble dans l'eau.

On voit donc que le sulfure de silicium, dans son contact avec l'eau, peut donner naissance à deux phénomènes qui intéressent à un haut degré la géologie : l'un est la production d'une eau siliceuse qui peut servir à expliquer certaines incrustations de silice et la présence de cet acide dans les eaux minérales ; l'autre est la formation d'une eau sulfureuse qui présente une grande analogie avec les sources sulfureuses naturelles.

Je reviendrai, à la fin de ce Mémoire, sur les considérations qui sont relatives à cette décomposition.

Il est à remarquer, du reste, que la dissolution de silice qui s'est produite dans les circonstances que je viens de faire connaître, est souvent plus stable que celle que l'on obtient en dissolvant la silice hydratée dans les acides. J'ai fait des expériences comparatives sur les dissolutions siliceuses obtenues dans les deux circonstances, et j'ai reconnu que la dissolution de silice dans les acides était quelquefois décomposée presque complétement, lorsque celle qui est produite au moyen du sulfure de silicinm ne donnait pas encore de trace de décomposition. J'ai déterminé la composition de l'hydrate de silice que l'on obtient en évaporant dans le vide une dissolution siliceuse provenant de l'action de l'eau sur le sulfure de silicium ; je citerai les ré-

tudes qui existent encore dans l'esprit de quelques chimistes, relativement aux propriétés de la silice anhydre ou hydratée.

Silex pyromaque. — Les minéralogistes donnent le nom de *quartz* à toutes les variétés de silice anhydre qui ne sont pas solubles dans les dissolutions de potasse; elles comprennent le cristal de roche, le quartz coloré, les agates, le silex pyromaque, le silex meulière, le jaspe, le grès.

Cette division minéralogique paraît excellente, et doit être adoptée par les chimistes, puisqu'elle repose sur deux caractères très-nets, qui sont l'insolubilité dans les dissolutions de potasse, et l'absence de l'eau d'hydratation. En examinant cependant les différentes variétés de quartz, j'ai reconnu que ces caractères manquent souvent de netteté, parce que presque tous les échantillons de quartz éprouvent, par la calcination, une perte de 1 à 3 centièmes, et qu'ensuite il n'existe pas de ligne de démarcation bien tranchée entre une dissolution de potasse étendue, qui ne dissout aucune des variétés de quartz, et l'hydrate de potasse en fusion, qui les dissout toutes.

Il résulte de mes observations, qu'il existe une variété de quartz qui, au point de vue chimique, me paraît s'éloigner nettement des autres : c'est celle qui constitue le silex pyromaque.

La silice qui est sous cette forme est plus facile à dissoudre dans la potasse que celle qui constitue les autres variétés de quartz. Ainsi, en plaçant dans un tube de verre des poids égaux de quartz hyalin, d'agate et de silex pyromaque, sur lesquels on fait réagir une dissolution de potasse, et en évaporant cette dissolution à la lampe à alcool, le silex pyromaque se trouve toujours dissous avant que le quartz hyalin et l'agate soient attaqués : cette expérience doit être faite sur de petites quantités de substance; la dissolution du silex pyromaque n'a lieu que lorsque la po-

tasse est très-concentrée, mais elle s'observe toujours avant les autres.

Cette première expérience tend donc à prouver que le silex pyromaque s'éloigne, par ses propriétés, du quartz hyalin; l'action de la chaleur sur cette variété de silice vient confirmer encore cette opinion.

Tout le monde sait, en effet, qu'en chauffant du silex pyromaque, on le blanchit et on le rend très-friable; si dans cet état on le soumet à l'action de la potasse, on reconnaît qu'il se dissout plus facilement dans les alcalis qu'avant la calcination.

Des influences lentes, que nous ne connaissons pas, font éprouver au silex pyromaque la modification qui se produit instantanément par l'action de la chaleur; on voit souvent des galets de pierre à feu recouverts d'une couche blanche qui est formée par de la silice désagrégée, plus soluble dans la potasse que celle qui est encore transparente; cette modification se fait, en général, de la circonférence au centre, mais, dans quelques cas assez rares, elle s'opère du centre à la circonférence, et même on trouve des cailloux de silex pyromaque qui sont devenus entièrement opaques, et qui ont éprouvé une transformation complète.

J'ai soumis à l'analyse un rognon de silex pyromaque devenu opaque, qui m'a été donné par M. de Senarmont; après avoir été desséché dans le vide, il a perdu 1,2 pour 100 par la calcination, et il était formé par de la silice soluble dans une dissolution de potasse très-concentrée.

Cette modification du silex pyromaque me paraît fort remarquable; elle peut être comparée, jusqu'à un certain point, à celle qu'éprouve l'acide arsénieux transparent, qui en devenant opaque acquiert des propriétés nouvelles : elle peut présenter de l'intérêt au point de vue de la théorie des mortiers.

Si, en effet, on introduit dans un mortier, du quartz qui

se trouve sous la modification qui constitue le silex pyromaque, ce corps pourra, à la longue, éprouver le changement isomérique que l'on observe à la surface de certains rognons de silex, se combiner alors à la chaux et former un silicate de chaux qui déterminera le durcissement du mortier. Ainsi le quartz, qui est considéré en général comme un corps inerte dans la confection des mortiers, pourrait, dans quelques cas, jouer un rôle chimique important.

Par les considérations que je viens de présenter et que je soumets à l'appréciation des minéralogistes, le silex pyromaque me paraît constituer une variété de quartz se trouvant placée, par ses propriétés chimiques, entre le quartz hyalin, qui est insoluble dans la potasse, et la silice anhydre des chimistes, qui se dissout très-facilement dans les dissolutions alcalines.

Hyalite.

Les minéralogistes considèrent, généralement, l'hyalite comme de la silice hydratée, qui doit être assimilée aux hydrates naturels de silice qui constituent les résinites, les opales, etc. Cette opinion est adoptée par M. Damour, qui, dans un travail fort intéressant sur les hydrates naturels de silice, a déterminé de nouveau la composition de l'hyalite.

Les expériences que j'ai faites sur l'hyalite ne me permettent pas de considérer ce corps comme un hydrate de silice.

Lorsque, en effet, on détermine la quantité d'eau contenue dans l'hyalite desséchée dans le vide, on reconnaît que cette proportion d'eau est variable, et qu'elle ne dépasse pas 3 pour 100.

Je citerai même la composition d'une hyalite qui donne une proportion d'eau encore plus faible :

Hyalite desséchée dans le vide.	0,633
Eau....................	0,010

D'où 1,5 pour 100.

Cette perte est comparable à celle qu'éprouvent des agates et les silex pyromaques, qui sont formés cependant par de la silice anhydre ; c'est ce que démontrent les deux déterminations suivantes :

Calcédoine................	0,689
Eau.....................	0,011

D'où 1,6 pour 100.

Silex pyromaque.

Silex.....................	0,913
Eau......................	0,011

D'où 1,2 pour 100.

De plus, on reconnaît que l'hyalite résiste à l'action de la potasse très-concentrée, et que ce corps n'est attaqué que par l'hydrate de potasse en fusion, que l'on porte au rouge naissant.

L'hyalite, il est vrai, décrépite par l'action de la chaleur, et devient en partie opaque ; mais cette propriété ne caractérise pas les hydrates de silice, puisqu'on la trouve dans l'agate, qui est formée par de la silice anhydre.

En me fondant donc sur l'insolubilité de l'hyalite dans la potasse très-concentrée, et sur la quantité d'eau très-faible et variable contenue dans ce corps, je pense que les minéralogistes doivent le considérer comme essentiellement formé par de la silice anhydre et amorphe, se trouvant sous la modification qui constitue le quartz et se rapprochant beaucoup des agates.

Hydrates naturels de silice.

On sait que la nature présente des combinaisons naturelles d'eau et de silice auxquelles les minéralogistes ont donné les noms de *résinite*, d'*opale*, de *geysérite*. Ces corps ont déjà été analysés par Klaproth, Beudant, et récemment par M. Damour ; les analyses que je vais citer ont

été faites sur des échantillons provenant des cabinets de minéralogie du Muséum et de l'École des Mines, que MM. Dufrénoy et de Senarmont ont bien voulu mettre à ma disposition; mes expériences confirment, en général, celles qui ont été faites avant moi.

Opale noble de Guatimala (Mexique) *desséchée dans le vide.*

Opale..........	0,365
Eau............	0,023

D'où 6,3 pour 100 d'eau.

Geysérite presque vitreuse, desséchée dans le vide.

Geysérite........	0,755
Eau............	0,058

D'où 7,6 pour 100 d'eau.

Geysérite opaque et poreuse, desséchée dans le vide.

Geysérite........	1,435
Eau........ ...	0,175

D'où 12,1 pour 100 d'eau.

Cette substance était mélangée à une quantité notable de corps organiques; avant la dessiccation dans le vide, elle contenait 19,6 pour 100 d'eau.

Les analyses suivantes ont été faites sur des échantillons qui n'ont pas été desséchés dans le vide :

Opale noble du Mexique.

Opale	0,500
Eau............	0,040

D'où 8 pour 100 d'eau.

Opale de l'Amérique méridionale.

Opale..........	0,440
Eau............	0,034

D'où 7,7 pour 100 d'eau.

Opale de l'île de Canarie.

Opale...........	0,339
Eau............	0,047

D'où 13,8 pour 100 d'eau.

Opale de Turin.

Opale...........	0,731
Eau............	0,78

D'où 10,6 pour 100 d'eau.

Résinite de la Guadeloupe.

Opale...........	0,755
Eau............	0,058

D'où 7,6 pour 100 d'eau.

Opale de Hongrie.

Opale...........	0,513
Eau............	0,042

D'où 8,1 pour 100 d'eau.

Opale de la grande Canarie.

Opale..........	0,649
Eau............	0,054

D'où 8,3 pour 100 d'eau.

Opale de Bohême.

Opale.............	0,344
Eau................	0,023

D'où 6,6 pour 100 d'eau.

Opale d'origine inconnue ressemblant à de l'albumine desséchée.

Opale.............	0,406
Eau...............	0,015

D'où 3,6 pour 100 d'eau.

Comme je l'ai dit précédemment, ces dernières déterminations ont été faites à dessein sur des échantillons qui n'étaint pas desséchés dans le vide. Je me suis assuré que pour les opales et les résinites, la perte dans le vide, et même par une dessiccation à 140 degrés, ne dépasse pas 1 pour 100.

Les expériences que j'ai faites sur les hydrates naturels de silice me permettent de tirer les conséquences suivantes :

1°. Les composés que les minéralogistes nomment résinite, opale, geysérite, sont réellement des combinaisons naturelles de silice et d'eau; car ces composés retiennent encore une quantité notable d'eau lorsqu'on les a desséchés pendant plusieurs jours dans le vide, et même à une température de 140 degrés. Ces corps sont, en outre, caractérisés par leur solubilité dans la potasse très-concentrée, propriété que l'on ne trouve pas dans le quartz.

2°. Tous les hydrates naturels de silice, même ceux qui paraissent vitreux, sont très-poreux. On peut constater cette porosité en les chauffant légèrement, et en les plongeant ensuite dans l'eau, on voit bientôt le liquide, en s'introduisant dans la masse, chasser l'air qui s'y trouvait encore; du reste, un morceau d'opale calciné happe à la langue comme de l'argile que l'on a chauffée.

Lorsqu'une opale a été desséchée dans le vide ou à 140 degrés, elle a perdu son eau hygrométrique, qu'elle reprend lorsqu'on l'expose à l'air humide. On peut donc dire que l'opale ordinaire exposée à l'air contient de l'eau sous deux états : d'une part, de l'eau hygrométrique, qui peut être chassée par une légère dessiccation; et de l'autre, de l'eau de combinaison qui ne se dégage qu'au rouge sombre.

3°. La quantité d'eau contenue dans les hydrates naturels de silice varie de 6 à 12 pour 100. Doit-on représenter ces hydrates par des formules précises, et donner à la geysérite et à l'opale du Mexique la formule

$$HO, 2SiO^3;$$

à l'opale de Hongrie,

$$HO, 3SiO^3;$$

à la résinite du Mexique,

$$HO, 4SiO^3;$$

et à l'hyalite,

$$HO, 6SiO^3,$$

comme l'admet M. Damour? J'avoue que sur ce point je me trouve en désaccord avec l'habile analyste que je viens de citer.

Je ne pense pas que les hydrates naturels de silice présentent dans leur composition une constance suffisante pour qu'on puisse les représenter par des formules.

Je suis persuadé que M. Damour trouverait à ces hydrates des compositions sensiblement différentes de celles qu'il a constatées, s'il soumettait à l'analyse d'autres échantillons : c'est du moins ce que je crois avoir reconnu.

Il me paraît plus simple d'admettre que les hydrates naturels de silice dérivent tous de l'hydrate de silice SiO^3,HO, et que, sous l'influence de causes que nous ne connaissons pas, cet hydrate a perdu une partie de son eau, de manière à former des mélanges à proportions variables de silice anhydre et de silice monohydratée.

Hydrate de silice artificiel.

J'ai voulu soumettre de nouveau à l'analyse les hydrates artificiels de silice que l'on obtient dans des circonstances différentes.

On sait que lorsqu'on précipite un silicate alcalin par un acide, on obtient un hydrate de silice qui est caractérisé par sa solubilité dans les acides : cet hydrate n'a jamais été analysé; j'espérais le produire à l'état de pureté, en précipitant un silicate alcalin par un grand excès d'acide carbonique; mais j'ai reconnu que ce corps se décomposait même par une dessiccation dans le vide, car une fois desséché, il

était devenu insoluble dans les acides. Soumis alors à l'analyse, il a présenté la composition suivante :

Hydrate de silice..........	0,307
Eau....................	0,050

D'où 16,2 pour 100 d'eau.

Cet hydrate a donc pour formule

$$Si\,O^3, HO.$$

J'ai analysé également l'hydrate qui provient de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau :

Silice hydratée	0,770
Eau....................	0,130

D'où 16,8 pour 100.

Cette analyse conduit également à la formule

$$Si\,O^3, HO$$

et se trouve d'accord avec les déterminations faites par M. Doveri.

Je rappelle enfin que l'hydrate de silice décrit précédemment, et que j'ai obtenu en décomposant le sulfure de silicium par l'eau, est représenté également par la formule

$$Si\,O^3, HO.$$

On voit donc que le monohydrate de silice se forme dans un grand nombre de circonstances, et qu'il présente une fixité remarquable.

Transformation de la silice hydratée en quartz.

Tous les chimistes connaissent la belle expérience de M. de Senarmont, dans laquelle la silice en dissolution dans un acide se précipite à l'état de quartz cristallisé, lorsqu'on soumet cette dissolution à une température et une pression convenables.

J'ai pensé qu'il y aurait un certain intérêt à rechercher dans quelles circonstances les hydrates de silice peuvent se transformer en quartz, c'est-à-dire en silice insoluble dans la dissolution de potasse.

Il est résulté de mes expériences que lorsqu'on chauffe tous les hydrates de silice, ils commencent d'abord par se déshydrater et donnent de la silice anhydre, qui est, comme on le sait, soluble dans la potasse; mais lorsqu'on soumet pendant un certain temps cette silice à la température que donne une bonne forge, la silice, avant d'entrer en fusion, éprouve une modification isomérique, et se change alors en quartz, qui est absolument insoluble dans les dissolutions de potasse même très-concentrées, et qui, par ses propriétés chimiques, peut être comparée à l'agate.

Il m'a paru intéressant pour la minéralogie et la géologie de démontrer que la silice chimique peut, comme un grand nombre d'oxydes métalliques, éprouver, sous l'influence d'une température élevée, une transformation isomérique, se changer en quartz et devenir insoluble dans les alcalis.

Quelques mots sur les phénomènes de silicification.

On doit penser que, dans ce travail, j'ai dû souvent me préoccuper des phénomènes si curieux de silicification dans lesquels on voit des substances organiques ou calcaires être remplacées complétement par de la silice; j'ai dû rechercher souvent si la silice provenant du sulfure de silicium décomposé par l'eau ne pourrait pas reproduire quelques-uns des phénomènes qui constituent la silicification naturelle.

Si cette silicification était toujours produite par de la silice plus ou moins hydratée et semblable à celle qui sort d'une combinaison, on pourrait admettre que ces incrustations siliceuses sont formées par des dépôts de silice provenant

des silicates décomposés par l'acide carbonique ou des corps comparables au sulfure de silicium.

Mais lorsqu'on examine les bois, les coquilles, les os silicifiés, on reconnaît que la silice qui s'y trouve est quelquefois à l'état de résinite, c'est-à-dire de silice hydratée soluble dans la potasse; mais le plus souvent elle y existe à l'état de quartz amorphe comme l'agate, ou cristallisée comme le cristal de roche.

Tout semble donc démontrer que dans la nature la même dissolution siliceuse peut former tantôt du quartz cristallisé, tantôt de l'agate, tantôt de l'opale; mais quelles sont les circonstances qui influent sur les propriétés du corps siliceux qui se dépose et qui font que ce corps peut être du cristal de roche, de l'agate ou de l'opale? Cette question, si importante pour les sciences naturelles, n'est pas encore résolue.

MM. de Senarmont, Daubrée et Becquerel ont bien produit dans ces dernières années du quartz cristallisé et amorphe; j'ai bien moi-même transformé, sous l'influence du feu de forge, la silice chimique en quartz; mais tous ces faits n'expliquent pas encore les phénomènes ordinaires de silicification dans lesquels une matière organique ou minérale se trouve remplacée lentement et quelquefois sous nos yeux par du quartz amorphe ou cristallisé.

Considérations générales sur la production des eaux siliceuses et sulfureuses.

Mes recherches sur les sulfures décomposables par l'eau, ayant démontré que ces corps, en se décomposant sous l'influence de l'eau, produisent des phénomènes qui présentent une certaine analogie avec ceux que l'on observe près de certaines sources minérales, j'étais conduit naturellement à rechercher si les composés que j'ai étudiés dans ce Mémoire ne pourraient pas servir à expliquer la formation de certaines sources sulfureuses.

J'ai démontré qu'il existe un certain nombre de sul-

fures qui sont immédiatement décomposés par l'eau ; dans cette réaction, le soufre se combine avec l'hydrogène de l'eau pour former de l'acide sulfhydrique, dont une partie se dégage à l'état gazeux, et l'autre reste en dissolution ; le corps simple contenu dans le sulfure s'unit, au contraire, à l'oxygène de l'eau pour produire un composé oxygéné qui se précipite quelquefois immédiatement, comme cela arrive pour le sulfure d'aluminium, et qui dans d'autres cas reste en dissolution dans l'eau, comme on l'a vu pour les sulfures de silicium et de bore.

Comme les produits de ces décompositions de sulfures par l'eau sont entièrement comparables à ceux que l'on trouve en dissolution dans certaines eaux sulfureuses naturelles, il m'a paru fort important d'appeler sur ce point l'attention des chimistes et des géologues qui s'occupent d'étudier les phénomènes encore fort obscurs qui déterminent la production des eaux sulfureuses naturelles.

Pour expliquer la formation de ces eaux minérales, on admet généralement que les sulfates se sont changés en sulfures sous l'influence des agents réducteurs, et souvent par l'action des matières organiques en décomposition : ces sulfures, une fois formés, sont entraînés par les eaux ou décomposés par l'acide carbonique, de manière à former des sources qui doivent leurs propriétés caractéristiques à la présence des sulfures solubles ou de l'acide sulfhydrique, qui se trouve quelquefois à l'état de liberté.

Sans contester le côté ingénieux de cette théorie, qui rend compte évidemment de la production de certaines eaux sulfureuses dans lesquelles la transformation d'un sulfate en sulfure ne peut être mise en doute, je crois qu'on a souvent exagéré son importance : on pourrait citer bien des exemples de sources sulfureuses qui sortent de roches où il est difficile d'admettre l'action des corps organiques ou celle des corps réducteurs sur les sulfates.

A une époque où l'on pensait que les sulfures décom-

posables par l'eau étaient d'une production difficile, et qu'ils ne pouvaient se former que dans la réaction de la vapeur de soufre sur des corps tels que le silicium, le bore, l'aluminium et le magnésium, il paraissait impossible de faire dépendre la production des eaux sulfureuses de la décomposition de pareils sulfures; mais puisqu'il est démontré aujourd'hui que ces composés sont d'une production facile, et que dans leur contact avec l'eau ils donnent naissance à des phénomènes qui rappellent en tous points ceux que l'on observe près des sources sulfureuses, il me paraît naturel d'admettre que certains filons qui sont riches en sulfures métalliques appartenant aux dernières sections, contiennent également des sulfures alcalins ou des sulfures décomposables par l'eau, et que ces derniers corps, venant à recevoir l'influence de l'eau, se décomposent en produisant tous les phénomènes qui caractérisent les eaux sulfureuses, c'est-à-dire des dissolutions de sulfures alcalins et un dégagement d'acide sulfhydrique.

Je suis loin de penser que la méthode que j'ai employée dans ce travail pour produire les sulfures décomposables par l'eau, c'est-à-dire l'action du sulfure de carbone sur les oxydes, soit celle qui ait produit ces sulfures dans la nature; je pense que, dans des circonstances de pression et de température qu'il n'est pas toujours facile de réaliser dans nos laboratoires, mais dont on peut admettre l'influence à certaines profondeurs, des agents de sulfuration et de désoxydation, tels que les sulfures de fer, d'arsenic, d'antimoine, peuvent agir comme le sulfure de carbone, et changer en sulfures décomposables par l'eau des composés oxygénés, comme la silice, l'alumine et la magnésie.

Je crois donc qu'il peut exister, dans certains terrains, des sulfures décomposables par l'eau, tels que les sulfures de silicium, de bore, d'aluminium et de magnésium, et que ces corps, dans leur contact avec l'eau, peuvent produire des sources sulfureuses. Je rappellerai du reste ici, que M. le docteur Fontan, qui s'est occupé avec tant de suc-

cès de la théorie de la formation des eaux sulfureuses, admet depuis longtemps que certaines sources sulfureuses sont produites par la décomposition du sulfure de magnésium sous l'influence de l'eau.

Cette théorie ne détruit pas celle qui repose sur la transformation des sulfates en sulfures, mais elle pourra être appliquée dans les cas où l'autre n'est pas admissible : c'est sous ce rapport que je la soumets à l'attention des géologues.

La présence des sulfures décomposables par l'eau peut servir encore à expliquer la désagrégation que certaines substances minérales éprouvent sous l'influence de l'humidité.

Il me reste maintenant à présenter quelques considérations relatives à la production des eaux siliceuses.

Il résulte des intéressantes observations de M. Descloizeaux, que les eaux des geysers d'Islande, qui sont, comme on le sait, très-riches en silice, contiennent une quantité notable d'acide sulfhydrique, qui serait probablement beaucoup plus considérable si les eaux thermales ne perdaient pas, sous l'influence de la chaleur, une partie du gaz sulfhydrique qu'elles tenaient d'abord en dissolution. On sait également que la silice se trouve toujours dans les eaux sulfureuses.

La présence simultanée dans ces eaux de l'acide sulfhydrique et de la silice, c'est-à-dire des deux produits qui résultent de la décomposition du sulfure de silicium sous l'influence de l'eau, et, de plus, l'analogie chimique qui existe entre la silice provenant du sulfure de silicium et celle que l'on trouve près des geysers, qui sont également solubles dans la potasse, permettent de supposer que le sulfure de silicium n'est peut-être pas aussi rare qu'on le pensait jusqu'à présent; qu'il se produit probablement dans tous les cas où la silice se trouve soumise à la double action d'un composé binaire qui lui cède du soufre et s'empare de son oxygène, et que les eaux siliceuses peuvent être produites quelquefois par la décomposition du sulfure de silicium en présence de l'eau. En expliquant ainsi la formation des eaux siliceuses

par la décomposition du sulfure de silicium, je ne fais que donner de l'extension à la théorie ingénieuse proposée par M. Dumas, pour rendre compte de la formation de l'acide borique qui résulterait de la décomposition par l'eau du sulfure de bore.

Conclusions.

Les expériences que j'ai consignées dans ce travail me permettent de poser les conclusions suivantes :

1°. Le sulfure de carbone doit être considéré comme l'agent de sulfuration le plus énergique que l'on connaisse; sous l'influence d'une température rouge, il transforme en sulfures presque tous les oxydes. Cette réaction m'a permis d'obtenir avec facilité et d'étudier les sulfures décomposables par l'eau qui, jusqu'alors, n'avaient été qu'entrevus.

2°. Le sulfure de silicium se produit lorsqu'on chauffe, dans de la vapeur de sulfure de carbone, de la silice libre ou combinée aux bases : la formation de ce sulfure est plus facile lorsque la silice se trouve sous la modification soluble dans les dissolutions alcalines, et qu'elle est mélangée au charbon.

Le sulfure de silicium, qui est cristallisé en longues aiguilles, se transforme, sans changer d'aspect et de forme, en silice anhydre lorsqu'on l'expose pendant quelque temps à l'influence de l'air humide. L'eau le décompose immédiatement en donnant de l'acide sulfhydrique et de la silice soluble dans l'eau.

3°. J'ai obtenu le sulfure de bore en faisant arriver la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique et de charbon chauffé au rouge vif : ce sulfure est solide et cristallin; son odeur est désagréable et très-piquante; l'eau le décompose en produisant une vive effervescence d'acide sulfhydrique et d'acide borique.

4°. Le sulfure d'aluminium a été produit par la méthode précédente. Il n'est pas volatil; il est également décomposé

par l'eau, mais, dans ce cas, il ne reste pas d'alumine en dissolution : la vapeur d'eau le transforme en alumine, qui se présente alors en grains transparents d'une grande dureté.

5°. Le sulfure de magnésium se forme avec facilité lorsque la magnésie, chauffée au rouge, est soumise à l'action de la vapeur de sulfure de carbone. Ce sulfure paraît plus stable que les sulfures précédents : il n'est décomposé par l'eau que lorsqu'on élève la température du liquide.

6°. Le sulfure de zirconium a été obtenu cristallisé en lames brillantes, dans la décomposition de la zircone par les vapeurs de sulfure de carbone : ce sulfure ne paraît pas décomposable par l'eau.

7°. En chauffant presque tous les oxydes métalliques dans de la vapeur de sulfure de carbone, on produit des sulfures métalliques qui sont souvent remarquables par leurs belles formes cristallines.

8°. Comme les sulfures décomposables par l'eau doivent évidemment prendre naissance dans toutes les circonstances où un oxyde sera soumis à la double action d'un composé binaire qui lui cède du soufre et s'empare de son oxygène, j'ai pensé que ces composés étaient probablement plus abondants qu'on ne le pensait jusqu'à présent, et qu'ils pouvaient jouer un certain rôle dans la formation des sources sulfureuses et siliceuses.

9°. Le silex pyromaque me paraît différer, par ses propriétés physiques et chimiques, du quartz proprement dit, et constitue une variété particulière d'acide silicique.

10°. L'hyalite, qui est considérée généralement comme un hydrate naturel de silice, me paraît essentiellement formée par du quartz comparable à l'agate.

11°. Les hydrates naturels de silice que j'ai analysés contiennent des quantités d'eau qui varient de 6 à 12 pour 100. Je considère ces hydrates comme des mélanges à proportions variables de silice anhydre et de silice monohydratée.

12°. Les hydrates artificiels de silice qui proviennent de

la décomposition du fluorure de silicium, du sulfure de silicium et des silicates, sont tous représentés par la formule

$$SiO^3, HO.$$

13°. Tous les hydrates de silice soumis à la chaleur d'un feu de forge, donnent de la silice anhydre qui présente les propriétés chimiques du quartz.

En terminant ce travail, je me fais un devoir de reconnaître que, dans mes recherches sur les sulfures, j'ai été aidé avec le plus grand zèle par un jeune chimiste, M. Boutmy.

RECHERCHES SUR L'AFFINITÉ CHIMIQUE;

PAR M. R. BUNSEN (1).

TRADUCTION PAR M. ADOLPHE WURTZ.

PREMIER MÉMOIRE (2).

La force, que l'on considère généralement comme la cause des combinaisons et des décompositions chimiques, peut être augmentée ou affaiblie par diverses circonstances. Son intensité varie sous l'influence de la lumière, de la chaleur et de l'électricité; elle change avec la masse des substances qui réagissent, avec leur état d'agrégation et par le contact d'autres matières. On peut, par conséquent, envisager cette force comme une fonction de toutes ces influences, et si la forme mathématique de cette fonction pouvait être déterminée, elle donnerait la mesure de l'intensité absolue de la force elle-même.

Claude Berthollet, le célèbre auteur de la *Statique chimique*, a été le premier qui ait envisagé, à ce point de vue, la cause des phénomènes chimiques. Ses conceptions pro-

(1) L'importance incontestable du Mémoire de M. Bunsen nous a engagé à en donner une traduction complète. (A. W.)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2e série, t. IX, p. 137.

fondés l'ont conduit à formuler la loi des masses, que l'on admet comme vraie encore aujourd'hui. D'après cette loi, un corps sur lequel réagissent deux substances différentes par leur nature et par leur masse, se partage entre elles, d'après un rapport proportionnel aux produits de leurs masses et de leurs affinités respectives. Si l'on nomme A et B les masses des deux substances qui réagissent sur le corps C, et qui se trouvent en excès, α et β les coefficients de leurs affinités respectives avec ce corps, les quantités a et b des substances A et B qui se combinent au corps C, sont entre elles comme αA est à βB. Il en résulte que le rapport de l'affinité des substances A et B pour le corps C est exprimé par l'équation

$$\frac{\alpha}{\beta}=\frac{a\mathrm{B}}{b\mathrm{A}}.$$

Il m'a paru important de soumettre cette loi à l'épreuve de l'expérience qui, jusqu'à ce jour, ne l'a pas encore consacrée. Les résultats lui ont été contraires, et m'ont conduit à formuler une autre loi qui paraît jeter quelque lumière sur l'essence et les manifestations de l'affinité. Cette nouvelle loi peut être énoncée dans les quatre propositions suivantes :

1°. Lorsqu'on offre au corps A, dans des circonstances qui favorisent la combinaison, deux ou plusieurs corps B, B'... qui se trouvent en excès, le corps A choisit des corps B, B'..., des quantités qui se trouvent entre elles dans des rapports atomiques simples ; de telle sorte qu'il se forme 1, 2, 3,... équivalents d'une des combinaisons, en même temps que 1, 2, 3, 4,... équivalents de l'autre.

2°. Dans le cas où il se forme ainsi, avec 1 équivalent de la combinaison A + B, 1 équivalent de la combinaison A + B', on peut augmenter, jusqu'à une certaine limite, la masse du corps B par rapport à celle du corps B', sans que le rapport atomique des combinaisons qui se forment soit modifié. Mais, dès que cette limite est dépassée, ce rapport change brusquement ; de 1 : 1 il devient 1 : 2, 1 : 3,

2 : 3, . . ., etc. Dans ces conditions, la masse d'un des corps peut être augmentée de nouveau sans que ce nouveau rapport change, jusqu'à ce qu'on ait atteint une certaine limite, au delà de laquelle il éprouve une nouvelle modification.

3°. Lorsqu'un corps A exerce une action réductrice sur une combinaison B + C qui se trouve en excès, de telle sorte que C soit mis en liberté avec formation d'un composé A + B, dans le cas où le C peut réduire à son tour le composé A + B, le résultat final de la décomposition est tel, que la portion de la combinaison qui est réduite se trouve dans un rapport atomique simple avec la portion qui ne l'est pas.

4°. Dans toutes ces réductions, la masse de l'un des corps peut être augmentée jusqu'à une certaine limite, sans que le rapport atomique des combinaisons formées soit changé. Au delà de cette limite, ce changement se fait brusquement, mais toujours suivant des nombres rationnels très-simples.

Il n'est pas étonnant que ces relations remarquables n'aient pas été découvertes plus tôt; elles ne s'observent, en effet, que dans les cas où les réactions qu'elles régissent se passent simultanément. S'il arrivait, par exemple, que le corps A étant mis en présence des corps B et C, la combinaison A+B se formât plus facilement et en moins de temps que la combinaison A + C, nécessairement le rapport de B à C se modifierait pendant toute la durée de l'expérience, et, par conséquent, le rapport des combinaisons formées devrait éprouver les mêmes modifications. Au lieu d'être rationnel, ce rapport serait, par conséquent, mixte. On observerait la même irrégularité, si le mélange des substances n'était pas tout à fait homogène. Tout cela revient à dire qu'il ne doit être facile et même possible d'observer ces lois qu'avec des mélanges gazeux combustibles, où les circonstances qui viennent d'être indiquées ne troublent pas les phénomènes. J'ai, par conséquent, choisi les mélanges gazeux comme le point de départ de mes recherches.

Lorsque l'on fait détoner de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène avec une quantité d'oxygène insuffisante pour déterminer une combustion complète, cet oxygène se partage entre les deux gaz combustibles, de telle sorte que les quantités d'acide carbonique et d'eau formées se trouvent dans un rapport atomique simple, conformément à la loi indiquée.

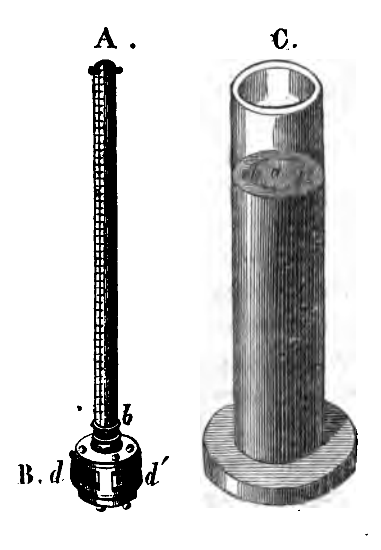
Lorsque l'on connaît le volume O de l'oxygène employé, et la contraction C qu'éprouve le volume du mélange après la combustion, on peut calculer, à l'aide des équations suivantes, le volume k de l'oxyde de carbone brûlé, et le volume h de l'hydrogène brûlé :

$$\frac{1}{2} k + \frac{3}{2} h = C,$$

$$\frac{1}{2} k + \frac{1}{2} h = O,$$

d'où l'on tire

$$3O - C = k,$$
$$C - O = h.$$



Pour faire ces expériences, il était important de pouvoir brûler les gaz sous une pression quelconque. Pour atteindre ce but, on s'est servi de l'appareil suivant : A est un eudiomètre ordinaire un peu épais de verre ; son extrémité inférieure est soigneusement rodée, et traverse en *b* une vis fixée par de la cire à cacheter. A l'aide de cette vis, il est facile de presser solidement l'ouverture de l'eudiomètre contre une lame de caoutchouc vulcanisée, fixée au fond d'une pièce en fonte B, de manière à fermer hermétiquement le tube eudiométrique. La pièce B, à laquelle s'adaptent en *d* et en *d'* deux lames en acier faisant ressort, peut glisser dans l'intérieur du cylindre en bois C, enveloppé d'un manchon de verre qui le dépasse. Les lames *d* et *d'* s'engagent à frottement dans les coulisses *i* et *i'* du cylindre en bois, de manière que l'eudiomètre puisse être maintenu à une hauteur quelconque. En le tournant à droite ou à gauche sur son axe, on peut le fermer ou l'ouvrir, quelle que soit la pression que subisse le gaz ; car, tandis que la vis est entraînée par le tube eudiométrique, l'écrou reste fixé à la pièce B retenue par les coulisses, et demeure immobile.

Les analyses ont été faites par les méthodes dont je me sers habituellement. Dès que les gaz, convenablement mesurés, sont renfermés dans l'eudiomètre, on introduit l'instrument, fermé, dans le cylindre ; on le descend à une certaine hauteur pour établir la pression à laquelle on veut brûler le mélange ; on l'ouvre, on le ferme de nouveau, et l'on fait passer l'étincelle.

L'hydrogène employé dans ces expériences a été préparé par l'électrolyse, et le gaz oxyde de carbone par la décomposition du formiate de magnésie, au moyen de l'acide sulfurique ; ce dernier gaz est parfaitement pur, après avoir été traité par la potasse caustique.

Les premières expériences ont été faites avec les mélanges suivants :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1m de pression.
Gaz tonnant préparé par électrolyse..........	42,7	22°,2	0m,6232	24,61
Après l'addition du gaz oxyde de carbone....	132,0	22,2	0,7350	89,73

Composition du gaz en 100 parties :

I.

Oxyde de carbone........	72,57
Hydrogène..............	18,29
Oxygène................	9,14
	100,00

Deux portions de ce mélange ont été soumises à l'analyse.

Première portion brûlée dans l'obscurité à 0m,7338 et à 22°,3.

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1m de pression.
Avant la combustion....	145,8	22°,3	0m,7338	98,92
Après la combustion....	124,1	22,4	0,7318	83,93

Contraction de 100 volumes de gaz...... = 15,14
Volume de l'oxygène brûlé dans 100 vol. = 9,14

Gaz brûlés dans 100 volumes :

II.

	Trouvé.		Calculé.
Oxyde de carbone......	12,28	2 vol.	12,18
Hydrogène............	6,00	1 vol.	6,09
	18,28		18,28

Deuxième portion brûlée dans l'obscurité à 0m,7324 et à 22°,5 :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1m de pression.
Avant la combustion....	255,3	22°,5	0m,7324	172,76
Après la combustion....	216,2	22,3	0,7318	146,28

Contraction de 100 volumes de gaz ...... = 15,33
Oxygène brûlé pour 100 volumes de gaz .. = 9,14

Gaz brûlés dans 100 volumes :

III.

	Trouvé.		Calculé.
Oxyde de carbone......	12,09	2 vol.	12,19
Hydrogène............	6,19	1 vol.	6,09
	18,28		18,28

Dans les expériences suivantes, on a employé le mélange gazeux suivant :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1^m de pression.
Gaz tonnant préparé par électrolyse..........	57,6	22°,4	0^m,6422	34,19
Après l'addition du gaz oxyde de carbone....	130,3	22,5	0,7085	85,32

Composition du gaz en 100 volumes :

IV.

Oxyde de carbone........	59,93
Hydrogène..............	26,71
Oxygène............. ..	13,36
	100,00

Ce mélange, brûlé à la lumière diffuse à 0^m,3952 et à 22°,5, a donné :

	Vol.	Temp.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1^m de press.
Avant la combustion....	119,5	22°,5	0^m,7293	80,52
Après la combustion. ...	87,2	22,5	c,7293	58,76

Contraction de 100 volumes de gaz...... = 27,02
Oxygène brûlé dans 100 volumes de gaz.. = 13,15

Gaz brûlés en 100 parties :

V.

	Expérience.		Théorie.
Oxyde de carbone......	13,06	1 vol.	13,36
Hydrogène.......... ..	13,66	1 vol.	13,36

Dans l'expérience (n° I), le rapport de l'oxygène aux gaz combustibles était de 10 : 99,4, et celui de l'hydrogène à l'oxyde de carbone de 10 : 39,7. Dans deux expériences (nos II et III), ce mélange a donné, sur 1 volume de gaz hydrogène brûlé, 2 volumes de gaz oxyde de carbone brûlé; et cependant la hauteur qu'occupait le mélange des gaz dans l'eudiomètre était bien différente. On peut tirer de ce fait cette conséquence, que, dans certaines limites, la densité d'un mélange gazeux n'exerce aucune action sur la proportion des gaz qui brûlent dans un mélange; car, même quand les gaz sont brûlés sous la même pression, la combustion qui se propage de haut en bas doit produire une expansion, et, par conséquent, sur les parties inférieures et non encore brûlées du mélange, une compression qui doit varier avec la hauteur de la colonne gazeuse.

Dans l'expérience (n° V), on a employé le mélange (n° IV) qui, sur 10 parties d'oxygène, ne renfermait que 64,9 de gaz combustibles, et sur 10 parties d'hydrogène, seulement $22^{vol},2$ de gaz oxyde de carbone. Il a donné des volumes égaux de produits brûlés (n° V).

En brûlant le mélange (n° VI), on a observé un rapport différent, mais également rationnel.

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1m de pression.
Gaz tonnant obtenu par l'électrolyse.........	104,0	22°,3	0m,6713	64,55
Après l'addit. de l'oxyde carbonique..........	150,0	22,5	0,7358	101,98

Composition du gaz en 100 volumes :

	VI.
Oxyde de carbone.........	36,70
Hydrogène..............	42,17
Oxygène................	21,13
	100,00

Ce mélange a servi à trois expériences.

Première portion brûlée à $0^m,7264$ et à $22^o,5$ au soleil :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0^o et sous 1^m de pression.
		o	m	
Avant la combustion....	168,1	22,5	0,7264	112,82
Après la combustion....	80,2	22,6	0,7252	53,72

Contraction de 100 volumes de gaz..... = 52,38
Oxygène brûlé pour 100 vol. de gaz... = 21,13

Gaz brûlés en 100 volumes :

VII.

	Expérience.		Théorie.
Oxyde de carbone.......	11,01	1 vol.	10,56
Hydrogène.............	31,25	3 vol.	31,70
	42,26		42,26

Deuxième portion brûlée à $0^m,7230$ et à $22^o,6$ à l'obscurité :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0^o et sous 1^m de pression.
		o	m	
Avant la combustion....	113,4	22,6	0,7234	75,77
Après la combustion....	58,2	22,7	0,6667	35,81

Contraction de 100 volumes de gaz........ = 52,74
Oxygène brûlé dans 100 volumes de gaz... = 21,13

Gaz brûlés en 100 volumes :

VIII.

	Expérience.		Théorie.
Oxyde de carbone.....	10,65	1 vol.	10,57
Hydrogène...........	31,61	3 vol.	31,69
	42,26		42,26

Troisième portion brûlée à $0^m,3169$ et à $22^o,0$ à la lumière diffuse :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0^o et sous 1^m de pression.
		o	m	
Avant la combustion....	272,3	22,0	0,3169	79,86
Après la combustion....	59,0	22,7	0,6938	37,79

Contraction de 100 volumes de gaz..... = 52,68
Oxygène brûlé dans 100 volumes de gaz. = 21,13

Gaz brûlés en 100 volumes :

IX.

	Expérience.		Théorie.
Oxyde de carbone.....	10,71	1 vol.	10,59
Hydrogène...........	31,55	3 vol.	31,77
	42,26		42,26

L'expérience ci-après a été faite avec le mélange suivant :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1^m de pression.
		o	m	
Gaz tonnant employé...	65,7	22,7	0,6321	38,35
Après l'addit. de l'hydrog.	98,0	22,8	0,6645	60,11
Après l'addit. d'oxyde de carbone............	151,9	23,0	0,7165	100,38

Composition du gaz en 100 volumes :

X.

Oxyde de carbone........	40,12
Hydrogène...............	47,15
Oxygène................	12,73
	100,00

Brûlé à 23 degrés, à $0^{m},7200$ à la lumière diffuse :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1^m de pression.
		o	m	
Avant la combustion....	168,6	23,0	0,7194	111,87
Après la combustion....	112,4	23,0	0,7206	74,71

Contraction dans 100 volumes de gaz..... = 33,22
Oxygène brûlé dans 100 volumes de gaz... = 12,73

XI.

	Expérience.		Théorie.
Oxyde de carbone.....	4,97	1 vol.	5,09
Hydrogène...........	20,49	4 vol.	20,37
	25,46		25,46

Un autre mélange de composition indéterminée a donné :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1m de pression.
		o	m	
Volume du gaz employé.	187,9	19,8	0,4389	76,90
Après l'explosion......	155,9	20,0	0,4063	59,02
Après l'absorption de l'acide carbonique......	142,2	0,10	0,4082	54,07

XII.

	Expérience.		Théorie.
Oxyde de carbone....	4,95	1 vol.	5,07
Hydrogène...........	10,27	2 vol.	10,14
	25,22		25,22

Dans le mélange (n° VI), le rapport de l'oxygène aux gaz combustibles a été de 10 : 37,3, et le rapport de l'hydrogène au gaz oxyde de carbone de 10 : 8,7. Les trois combustions (nos VII, VIII, IX) que l'on a faites avec ce mélange, montrent que, pour 1 volume d'oxyde de carbone, 3 volumes d'hydrogène ont brûlé, et cela dans les conditions les plus diverses, soit que la pression ait été de 0m,6264 ou de 0m,3169, et que la combustion ait été faite dans l'obscurité ou à la lumière solaire. Dans le mélange (n° X), le rapport de l'oxygène aux éléments combustibles était de 10 : 68,5, et celui de l'hydrogène à l'oxyde de carbone de 10 : 8,5. Dans ce mélange, l'oxygène s'est combiné à 4 volumes d'hydrogène et à 1 volume d'oxyde de carbone (n° XI). Enfin, dans le dernier mélange, il s'est formé par la combustion 2 volumes de vapeur d'eau et 1 volume d'acide carbonique.

En résumant les résultats de toutes ces expériences, on trouve que, dans différents mélanges de gaz hydrogène et oxyde de carbone incomplétement brûlés par l'oxygène, les produits de la combustion correspondent à 5 hydrates d'acide carbonique exprimés par les formules suivantes :

$HO.2CO^2$, $HO.CO^2$, $2HO.CO^2$, $3HO.CO^2$, $4HO.CO^2$.

La simplicité des rapports dans lesquels se forment l'eau

et l'acide carbonique dans ces combustions, est-elle due précisément à la formation de ces hydrates d'acide carbonique? C'est là une hypothèse qui se présente naturellement à l'esprit, mais que quelques expériences encore inédites sur l'absorption des gaz par les liquides me font cependant considérer comme inadmissible. Il résulte, en effet, de ces expériences, que le coefficient d'absorption de l'acide carbonique par rapport à l'eau, qui à 19 degrés est de 0,8545, et à 4°,4 de 1,4698, est, dans les limites observées, exactement proportionnel à la densité des gaz soumis à l'absorption. Voilà certainement des conditions incompatibles avec la formation d'un hydrate, et qui militent, à plus forte raison, contre l'existence de cinq hydrates différents. D'ailleurs, si l'on voulait recourir à cette hypothèse, il serait impossible d'expliquer comment la combinaison $HO.2CO^2$ se formerait à la température la plus basse, tandis que la combinaison $3HO.CO^2$ prendrait naissance à une température plus élevée, et la combinaison $4HO.CO^2$ à la température la plus élevée que produit la combustion. Ces faits, dis-je, seraient contraires à tout ce que l'on observe en chimie relativement à la stabilité des hydrates; car chacun sait que les hydrates inférieurs supportent, sans se décomposer, des températures plus élevées que les hydrates renfermant un nombre plus considérable de molécules d'eau. Il est, par conséquent, impossible d'admettre que la combinaison $4HO.CO^2$, qui prend naissance à la température de combustion la plus élevée, ne puisse plus se former à une température plus basse, et qu'à sa place il se produise les combinaisons $3HO.CO^2$, $2HO.CO^2$ ou $HO.CO^2$ renfermant moins d'eau d'hydratation.

Il est encore une autre circonstance qui vient, de la manière la plus positive, à l'encontre de l'hypothèse précédemment énoncée. On sait qu'aucune des nombreuses combinaisons que forment les acides avec plusieurs équivalents d'eau n'est capable de résister à des températures élevées. Dans

les expériences que nous discutons, on observerait, au contraire, ce fait singulier, que, tandis que les hydrates de l'acide carbonique se forment aux températures les plus élevées, ils se décomposeraient de nouveau, après le refroidissement, en acide carbonique et en eau; et si l'on voulait admettre que, sous l'influence des hautes températures développées par les combustions gazeuses, il peut se passer des phénomènes inverses de ceux qui se produisent à des températures plus basses, cette nouvelle hypothèse ne ferait que nous induire dans des difficultés et des contradictions nouvelles; car il y a des faits du même ordre que ceux que nous discutons, et qu'il serait impossible d'expliquer, même en ayant recours à cette supposition.

Voici un de ces faits.

Lorsqu'on dirige un courant de gaz oxygène sur des charbons ardents, il se forme de l'acide carbonique qui, par l'action prolongée du charbon, se transforme entièrement en gaz oxyde de carbone. Si l'on remplace le gaz oxygène par la vapeur d'eau, on observe également une oxydation du charbon, accompagnée d'une élimination d'hydrogène. Mais cette réaction ne donne plus lieu à la transformation complète du charbon en acide carbonique; l'oxydation s'arrête au point où, à côté de 4 volumes d'hydrogène, il se forme exactement 1 volume d'acide carbonique et 2 volumes de gaz oxyde de carbone. L'analyse suivante, que j'ai déjà communiquée dans une autre occasion, montre ces relations de la manière la plus évidente :

	Expérience.		Théorie.
Hydrogène.........	56,52	4 vol.	57,14
Oxyde de carbone......	28,71	2	28,57
Acide carbonique......	14,77	1	14,29
	100,00		100,00

Cette analyse s'accorde parfaitement avec celle que Clément et Desormes ont faite des gaz obtenus par l'action de la vapeur d'eau sur le charbon, et qui a été pu-

bliée il y a plus de cinquante ans. Voici cette ancienne analyse :

Hydrogène	56,22
Oxyde de carbone	28,96
Acide carbonique	14,63
Gaz des marais	0,19?
	100,00

Si, dans ce cas, on voulait admettre également que les produits de la combustion se forment suivant des rapports atomiques simples, précisément parce qu'ils se combinent entre eux suivant ces rapports, une telle interprétation des faits ferait tomber dans une contradiction étrange. En effet, comme les produits d'oxydation renferment, sur 3 atomes de charbon, 4 atomes d'oxygène, on serait amené à faire l'une ou l'autre des hypothèses suivantes également inadmissible : ou bien qu'il s'est formé, à la température rouge, un corps offrant la composition de l'acide mesoxalique, et qui, après le refroidissement, s'est dédoublé de nouveau en acide carbonique et en oxyde de carbone ; ou bien encore, qu'une combinaison organique $C^8H^4O^4$, ayant pris naissance à une température rouge, s'est décomposée, à la température ordinaire, en hydrogène, acide carbonique et oxyde de carbone.

Je vais indiquer maintenant la manière très-remarquable dont se comporte le cyanogène lorsqu'il est soumis à la combustion incomplète. En effet, il se forme, dans ces circonstances, de l'azote, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et cela suivant des proportions très-simples, comme l'exige la loi énoncée. L'expérience d'ailleurs ne laisse pas que de présenter quelques difficultés ; car, pour qu'elle réussisse, il faut opérer à des températures assez basses pour empêcher l'oxydation partielle de l'azote, qui constituerait naturellement une cause d'erreur. On parvient à l'éviter, lorsque après avoir déterminé, à l'aide d'expériences pré-

liminaires, la limite de l'inflammabilité du cyanogène, on comprime un mélange qui n'atteint pas complétement cette limite, jusqu'à ce qu'elle soit à peine dépassée et qu'on l'enflamme ensuite. La température de la combustion doit être assez basse pour ne pas sublimer le mercure dans l'eudiomètre. Cette expérience a donné :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1m de pression.
		°	m	
Cyanogène sec.........	160,0	23,3	0,1789	26,39
Après l'addition d'air sec.	413,2	23,2	0,4292	163,47
Après addit. d'oxyg. sec.	451,5	23,2	0,4654	193,68
Apr. addit. de cyanog. sec	466,0	22,5	0,4741	204,18

Le mélange, non encore inflammable par l'étincelle électrique, a été comprimé assez pour que le volume 466,0 fût réduit à 314,0. Après la combustion du gaz comprimé, qui s'est effectuée facilement, on a obtenu le résidu suivant :

Volume.	Températ.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1m de pression.
	°	m	
477,9	21,9	0,4890	216,36

Si l'on nomme C' la dilatation observée après la combustion, O le volume de l'oxygène consommé, on trouve les quantités d'acide carbonique c et d'oxyde de carbone c' formées dans la réaction, à l'aide des équations suivantes :

$$c = O - C'; \quad c' = 2C'.$$

Dans l'expérience, $O = 28,87$ et $C' = 5,965$; on déduit de ces données la composition des produits de la combustion :

	Expérience.		Théorie.
Azote...............	17,42	3 vol.	17,42
Oxyde de carbone	11,93	2	11,61
Acide carbonique......	22,90	4	23,22
	52,25		52,25

Le gaz qui a été soumis à la combustion renfermait

d'ailleurs :

Cyanogène..........	18,05
Oxygène............	28,87
Azote..............	53,08
	100,00

On voit, par ces expériences, que l'oxygène a formé, avec le carbone du cyanogène, non pas de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone purs, mais un mélange des deux gaz, dans un rapport atomique simple, comme s'il s'était formé la combinaison $2CO, CO^2$ ou C^3O^5. En modifiant les proportions du mélange employé, on arrive bientôt à une limite où ce rapport atomique se change brusquement en un autre; mais, comme ce changement ne se fait pas sans amener, en même temps, une perturbation des phénomènes due à l'oxydation partielle de l'azote, j'ai renoncé à poursuivre l'étude de ces combustions incomplètes du cyanogène.

Des expériences sur un mélange d'acide carbonique, d'hydrogène et d'oxygène, offrent un champ d'observations moins restreint. Lorsqu'on brûle un pareil mélange, l'acide carbonique se trouve exposé à la fois à l'influence réductrice de l'hydrogène et à l'action de l'oxygène qui se combattent en quelque sorte. Eh bien, on observe encore, dans ces réductions, ce fait remarquable, que la portion du gaz acide carbonique qui est réduite, se trouve dans un rapport atomique simple avec la portion non réduite.

La contraction qu'éprouve un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène, lorsqu'on le brûle avec du gaz tonnant, est égale au volume du gaz oxyde de carbone formé. D'ailleurs, le volume de cet oxyde de carbone est égal à celui de l'acide carbonique réduit. Pour déterminer le volume de l'acide carbonique qui n'a pas été réduit, il suffit, par conséquent, de soustraire la contraction observée du volume de l'acide carbonique primitivement contenu dans le mélange. Telles sont les considérations qui ont servi de

base à l'interprétation et au calcul des expériences suivantes :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1ᵐ de pression.
		°	m	
Ac. carbonique employé.	184,6	23,0	0,1826	31,09
Après l'addit. d'hydrog..	378,4	23,3	0,3832	133,61
Ap. l'addit. de gaz tonnant	639,4	23,4	0,6201	365,23
Après la combustion....	356,4	23,4	0,3503	115,00

Voici, d'après ces éléments, la composition du gaz soumis à la combustion :

Acide carbonique.	8,52
Hydrogène.	70,33
Oxygène.	21,15
	100,00

Contraction observée après la combustion = 18,61

La partie de l'acide carbonique qui a été réduite, se trouve, par conséquent, dans le rapport suivant avec la partie qui n'a pas été réduite :

	Expérience.		Calcul.
Oxyde de carbone......	18,61	3 vol.	18,65
Acide carbonique.......	12,48	2 vol.	12,44

On voit que les choses se sont passées comme si 5 atomes d'acide carbonique avaient été réduits pour former le composé $C^5 O^7$, ou comme si la combinaison $3CO, 2CO^2$ s'était formée.

Le gaz qui a formé le résidu de la dernière combustion ($115^{vol},00$) a été mélangé de nouveau avec du gaz tonnant dans les proportions indiquées ci-après, puis soumis à la combustion :

	Vol.	Tempér.	Pression.	Vol. à 0° et sous 1ᵐ de pression.
		°	m	
Apr. l'add. de gaz tonnant	689,5	23,4	0,6651	422,43
Après l'explosion.......	362,0	22,2	0,3566	119,59

Il résulte de ces nombres que la combustion du gaz, avant

l'expérience, était la suivante :

Oxyde de carbone.............	4,41
Acide carbonique.............	2,96
Hydrogène..................	68,37
Oxygène....................	24,26
	100,00

Après la combustion, on a observé une dilatation égale à 4,57. On a, par conséquent :

	Expérience.		Théorie.
Oxyde de carbone transf. en ac. carb.	4,59	1 vol.	4,65
Oxyde de carbone restant.........	14,02	3 vol.	13,96
	18,61		18,61

La partie oxydée et la partie non oxydée de l'oxyde de carbone correspondraient à la combinaison C^4O^5 ou $3CO, CO^2$.

En résumé, si l'on rapproche les résultats de toutes ces expériences, on peut dire que l'action réductrice de l'hydrogène ou l'action oxydante de l'oxygène se passent comme s'il se formait les combinaisons :

$$\dot{C}_2\ddot{C},\ \dot{C}_3\ddot{C},\ \dot{C}\ddot{C}_2,\ \dot{C}_3\ddot{C}_2,\ \dot{\text{Ħ}}\ddot{C}_2,\ \dot{\text{Ħ}}\ddot{C},\ \dot{\text{Ħ}}_2\ddot{C},\ \dot{\text{Ħ}}_3\ddot{C},\ \dot{\text{H}}_4\ddot{C}.$$

Ces formules correspondent presque toutes à des combinaisons inconnues. S'il était permis de les considérer comme l'expression de matières véritablement existantes, il est clair que les expériences dont elles interprètent les résultats auraient donné le moyen de déterminer à l'avance et par la voie expérimentale, les relations atomiques de substances encore inconnues.

Au surplus, quelle que soit la signification qu'on veuille attribuer à ces formules remarquables, il est évident qu'on peut, dès à présent, les envisager comme exprimant un mode d'action tout particulier de l'affinité, et qu'en conséquence les rapports numériques qu'on y découvre, et qu'on peut désigner sous le nom de *coefficients d'affinité*, doivent

être distingués des *coefficients de combinaison*, ou des nombres atomiques (équivalents).

Les résultats auxquels je suis arrivé dans ces recherches sont peut-être de nature à modifier les idées que nous nous faisons du mode d'action de l'affinité. Néanmoins je m'abstiens encore de développer toutes les conséquences qui semblent découler de la loi que j'ai énoncée. J'attendrai pour cela que j'aie pu compléter mes recherches, en les étendant aux liquides eux-mêmes, dans le but de vérifier si cette loi s'y applique également, et en fixant les conditions qui déterminent les variations des coefficients d'affinité. En étudiant les limites où ces coefficients passent brusquement d'un rapport rationnel à un autre, où, par conséquent, l'affinité se trouve près d'un état d'équilibre instable, on parviendra sans doute à jeter quelque lumière sur l'influence d'autres forces, telles que la lumière, la chaleur, la masse, le contact, que l'on pourra peut-être surprendre dans leurs manifestations les plus faibles. Je me réserve de développer toutes ces considérations dans un travail ultérieur.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Faits pour servir à l'histoire des Acides isomériques (1); par M. Gottlieb.

L'auteur a étudié dans ce Mémoire quelques produits dérivés de l'acide citraconique et de l'acide itaconique, dans l'espoir que cette étude répandrait quelque lumière sur la constitution de ces acides isomériques. Il a soumis à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique les deux anilides de ces acides.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. VII, p. 227.

Les réactions qu'il a observées, si elles n'éclairent pas autant qu'il l'aurait désiré la question théorique qu'il avait en vue, sont néanmoins intéressantes à d'autres égards. Avant de les décrire, M. Gottlieb indique le procédé qu'il a employé pour doser l'azote des matières renfermant de l'acide hypo-azotique. Ce procédé est une modification de celui qu'a décrit M. Bunsen ; il consiste à brûler la substance, à analyser avec l'oxyde de cuivre et à déterminer le rapport de l'acide carbonique à l'azote. Voici comment M. Gottlieb opère : Un tube à combustion long de 7 décimètres est effilé, à son extrémité postérieure, en une pointe longue de 1 décimètre; par l'extrémité antérieure, on introduit jusqu'au fond un tampon de fils de cuivre fins, que l'on bourre devant la partie effilée; on verse ensuite de l'oxyde de cuivre calciné, formant une colonne longue de 6 centimètres environ; puis on introduit, sur une longueur de 2 décimètres, le mélange (100 à 120 milligrammes de matière) avec de l'oxyde de cuivre. Un nouveau tampon de fils de cuivre sépare ce mélange d'une couche d'oxyde de cuivre pur, longue de 1 décimètre. Une couche de cuivre métallique est introduite ensuite, et séparée par un troisième tampon d'une couche de chlorure de calcium grossièrement pulvérisé et occupant la partie antérieure du tube, sur une longueur de 1 décimètre. Le tube ainsi préparé est effilé à sa partie antérieure et placé dans une grille. La partie effilée est liée, à l'aide d'un tube en caoutchouc, avec un tube de dégagement de 8 décimètres, tandis que la partie postérieure est mise en communication avec un appareil d'hydrogène, que l'on dessèche en lui faisant traverser un tube de Liebig, rempli d'acide sulfurique.

Les choses étant ainsi disposées, on fait passer à travers l'appareil, pendant trois heures, un courant d'hydrogène; puis on ferme à la lampe le bout effilé postérieur, et l'on chauffe, à l'aide de quelques charbons, la colonne antérieure d'oxyde de cuivre. L'hydrogène dont l'appareil est

rempli est brûlé, et le vide se fait rapidement; dès qu'il est complet, ce que l'on reconnaît à la hauteur du mercure dans le tube de dégagement, on chauffe le tube et l'on fait la combustion, d'après le procédé ordinaire. On obtient, en employant le poids de matière indiqué, environ 100 centimètres cubes de gaz, dont il est bon d'achever la dessiccation à l'aide d'un fragment de chlorure de calcium. Cela fait, on en mesure environ 30 centimètres cubes, et l'on détermine avec précision le rapport de l'acide carbonique à l'azote. Le poids de carbone que renferme la matière à analyser étant connu, ce rapport permet de calculer le poids de l'azote.

Citracodinitranile. — L'auteur prépare ce composé en versant par petites portions du citraconanile dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique bien refroidi à la glace. Quand on a ajouté environ 1 gramme de citraconanile dans 100 grammes du mélange acide, il convient de s'arrêter et d'attendre, avant d'ajouter une nouvelle portion, que le mélange soit complétement refroidi. En général, il faut opérer avec de petites quantités de matière. Lorsqu'on ajoute de l'eau au mélange, le citracodinitranile se précipite sous la forme d'une masse résineuse jaune, molle d'abord et qui se solidifie bientôt. On lave cette masse avec de l'eau, et on la dissout dans l'alcool bouillant, qui laisse déposer le citracodinitranile sous la forme d'aiguilles jaunes et fines, que l'on peut obtenir parfaitement incolores en traitant leur dissolution alcoolique par le charbon animal et en les faisant cristalliser à plusieurs reprises.

Le citracodinitranile renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	47,57	C^{22}.......	47,65
Hydrogène.....	2,54	H^{7}.......	2,53
Azote.........	15,05	Az^{3}.......	15,16
Oxygène......	»	O^{12}......	34,66
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{22}H^{7}Az^{3}O^{12} = \left.\left\{\begin{matrix} C^{5} & H^{2}O^{2} \\ C^{5} & H^{2}O^{2} \\ C^{12} & \left\{\begin{matrix} H^{3} \\ 2\,AzO^{4} \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right.\right\} Az.$$

On voit, d'après cela, que l'action de l'acide azotique a porté sur la molécule de phényle $C^{12}H^{5}$, dans laquelle 2 molécules d'hydrogène ont été remplacées par 2 molécules d'acide hypo-azotique.

Action des carbonates alcalins sur le citracodinitranile. — Lorsqu'on ajoute du citracodinitranile à une solution étendue et bouillante de carbonate de soude, la liqueur se colore en jaune foncé, et il se dégage de l'acide carbonique. Les cristaux de l'anile sont dissous en partie, et en partie transformés dans une poudre cristalline jaune. Par le refroidissement de la liqueur, il se précipite une nouvelle quantité de cette matière, qui est la *dinitraniline,* tandis qu'il reste en dissolution du citraconate de soude et du citracodinitranilate de soude.

Après le refroidissement de la liqueur, l'acide chlorhydrique y détermine la formation d'un précipité jaune cristallin, que l'auteur croit pouvoir considérer comme l'acide citracodinitralique, dont la composition s'exprime par la formule

$$C^{22}H^{9}Az^{3}O^{14}.$$

Quant à la dinitraniline, pour la purifier, il est nécessaire de la faire cristalliser plusieurs fois dans l'alcool; par le refroidissement de la dissolution alcoolique, elle se dépose en cristaux foliacés d'un jaune verdâtre. Par l'évaporation spontanée d'une solution dans un mélange d'alcool et d'éther, on l'obtient sous la forme de tables. Ces cristaux, insolubles dans l'eau froide, se dissolvent assez bien dans l'eau bouillante. La dinitraniline fond à 185 degrés et commence à se sublimer à la même température. Chauffée ra-

pidement dans un tube, elle se décompose avec une sorte d'explosion. C'est une substance indifférente, incapable de former des combinaisons définies avec les acides. Elle renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	39,28	C^{12}........	39,34
Hydrogène.....	2,80	H^5........	2,74
Oxygène.......	34,64	O^8........	34,97
Azote.........	23,28	Az^3.......	22,95
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{12}H^5Az^3O^8 = \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} 2\,Az\,O^4 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az.$$

On voit, d'après cela, que 2 molécules d'acide hypo-azotique se sont substituées, non aux 2 molécules d'hydrogène de la molécule ammoniacale, mais bien à 2 molécules d'hydrogène de la molécule de phényle ($C^{12}H^5$).

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la dinitraniline.—Lorsqu'on fait bouillir la dinitraniline avec un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque, elle est décomposée complétement; la liqueur se colore en rouge, et il se dépose de petits cristaux brillants et rouges, dont la quantité augmente par le refroidissement. Ces cristaux sont une base que l'auteur appelle *azophénylamine*. Pour la purifier, il la combine à l'acide oxalique ou à l'acide chlorhydrique, et après avoir fait cristalliser à plusieurs reprises l'oxalate ou le chlorhydrate, il le dissout dans l'eau chaude et il précipite la base par l'ammoniaque. C'est une poudre d'un rouge brique, qui cristallise de sa dissolution dans l'alcool en aiguilles longues et fines, qui paraissent colorées en rouge foncé. Elle se dissout aussi dans l'alcool et l'éther. Ces dissolutions sont d'un rouge foncé à l'état concentré.

A une température élevée, l'azophénylamine fond et se

sublime en grande partie sans altération. Chauffée brusquement, elle se décompose avec une petite explosion. C'est une base faible dont la plupart des combinaisons salines sont décomposées par l'eau. Elle renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	46,86	C^{12}......	47,06
Hydrogène.....	4,55	H^{7}.......	4,57
Azote.........	27,69	Az^{3}.......	27,45
Oxygène.......	»	O^{4}.......	20,92
			100,00

Ces nombres correspondent à la formule

$$C^{12}H^{7}Az^{3}O^{4},$$

que l'on peut écrire, pour exprimer la constitution de la base en question, de la manière suivante :

$$\left.\begin{array}{c} H \\ H \\ C^{12}\left\{\begin{array}{c} H^{5} \\ Az\,O^{4} \end{array}\right\}Az \end{array}\right\}Az.$$

Ce serait de l'ammoniaque dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène aurait été remplacé par le terme

$$C^{12}\left\{\begin{array}{c} H^{5} \\ Az\,O^{4} \end{array}\right\}Az,$$

dérivé encore inconnu du phényle.

L'auteur a préparé et analysé le chlorhydrate, l'oxalate, le nitrate et le sulfate d'azophénylamine. Ces sels ont été préparés directement en saturant la base par les acides ; ils sont solubles dans l'eau et cristallisent assez facilement, surtout les deux premiers.

L'azophénylamine réduit le chlorure de platine ; il a été impossible, par conséquent, de préparer le sel double, qui sert ordinairement à la détermination de l'équivalent des bases organiques. En revanche, le cyanhydrate d'azophénylamine se combine avec le cyanure de platine pour former

un sel double très-stable. M. Gottlieb l'obtient en ajoutant du chlorhydrate d'azophénylamine à une solution bouillante de cyanure double de magnésium et de platine. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, il se dépose des cristaux qui sont un mélange de sel double et de base libre. On parvient facilement à dissoudre la base en ajoutant à la liqueur un peu d'acide chlorhydrique. Le sel double se présente sous la forme de larges prismes lamelleux, colorés en jaune brunâtre et renfermant de l'eau de cristallisation qui ne se dégage complétement qu'à 112 degrés. Les cristaux ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	31,74	C^{16}.......	31,53
Hydrogène.....	2,76	H^{8}.......	2,63
Oxygène.......	10,10	O^{4}.......	10,50
Azote.........	23,12	Az^{5}.......	22,98
Platine........	32,28	Pt.......	32,36
	100,00		100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{12}H^{7}O^{4}Az^{3},\ C^{2}AzH,\ PtC^{2}Az.$$

M. Gottlieb a cherché à établir la véritable constitution de l'azophénylamine en examinant l'action que les acides bibasiques exercent, à l'aide de la chaleur, sur cette base; si elle renferme en effet 2 équivalents d'hydrogène du type ammoniaque, il est clair qu'elle doit pouvoir former avec ces acides des imides et des acides amidés.

En évaporant au bain-marie une solution d'azophénylamine dans un excès d'acide citraconique, il se forme une combinaison cristalline, insoluble dans l'eau, et que l'on peut séparer très-facilement, de l'acide citraconique en excès très-soluble.

L'ammoniaque faible en sépare un autre acide, qui est probablement l'acide *citracazophénylamique*. Le résidu, dissous dans l'alcool chaud, forme, par le refroidissement,

des aiguilles d'un jaune de soufre que l'on obtient pures après plusieurs cristallisations dans l'alcool : c'est la *citracazophénylimide*. Cette substance se dissout assez facilement dans l'alcool et dans l'éther. A une température élevée, elle fond et se décompose à quelques degrés au-dessus du point de fusion, en dégageant des vapeurs acides et en laissant un résidu de charbon. Elle renferme :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.	
Carbone....	53,39	53,57	C^{22}....	53,44
Hydrogène..	3,81	3,66	H^9....	3,64
Oxygène....	25,86	»	O^8....	25,92
Azote......	16,94	»	Az^3....	17,00
	100,00			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} C^5 H^2 O^2 \\ C^5 H^2 O^2 \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^5 \\ Az O^4 \end{matrix}\right\} Az \end{matrix}\right\} Az.$$

L'auteur a obtenu l'*oxalazophénylimide* en évaporant une solution d'azophénylamine dans l'acide oxalique en excès, et en soumettant le résidu pendant quelque temps à l'action d'une température de 100 degrés. Il se forme d'abord de l'*acide oxalazophénylamique* qui, à 100 degrés, perd de l'eau en se transformant complétement en oxalazophénylimide. Cette dernière substance renferme :

$$\left.\begin{matrix} C^2 O^2 \\ C^2 O^2 \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^5 \\ Az O^4 \end{matrix}\right\} Az \end{matrix}\right\} Az.$$

Action de l'acide azotique sur l'itaconanilide. — L'itaconanilide ($C^{17} H^8 Az O^2$) a été soumise à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, comme le citra-

conanile. Il s'est formé un corps nitré dérivé par substitution de l'itaconalinide, mais renfermant plus d'acide hypo-azotique que le citracodinitranile. Deux équivalents d'itaconalinide perdent, dans cette réaction, 5 équivalents d'hydrogène, qui sont remplacés par 5 équivalents d'acide hypo-azotique, de telle sorte que la composition de l'anilide nitré s'exprime par la formule

$$C^{34}\left\{\begin{matrix} H^{11} \\ 5\,Az\,O^{4} \end{matrix}\right\} Az^{2}\,O^{4}.$$

Sur les combinaisons de quelques huiles volatiles avec les bisulfites alcalins; par M. C. Bertagnini (1).

Lorsqu'on agite pendant quelques instants de l'essence d'amandes amères avec une solution concentrée de bisulfite de potasse de soude, on observe une élévation de température, et il se forme des combinaisons blanches et cristallines qui remplissent bientôt la liqueur : ce sont des combinaisons d'huile essentielle et de bisulfite. Pour obtenir le composé renfermant de l'hydrure de benzoïle et du bisulfite de soude, l'auteur ajoute à l'essence d'amandes amères 3 à 4 volumes d'une solution de bisulfite de soude marquant 27 degrés à l'aréomètre de Baumé. Après avoir été agité, ce liquide se remplit d'une masse de cristaux qui renferment, à l'état de combinaison, toute l'essence d'amandes amères employée. On sépare ces cristaux de l'eau mère, et après les avoir fait sécher, on les fait cristalliser trois ou quatre fois dans l'alcool à 50 pour 100.

A l'état de pureté, la combinaison d'hydrure de benzoïle et de bisulfite de soude se présente sous la forme de petits prismes blancs et brillants, qui dégagent une faible odeur d'essence d'amandes amères, et dont la saveur rappelle à

---

(1) *Ann. der Chem. und Pharmacie*, t. IX, p. 179, et *Annali dell' Università Toscana*, t. III.

la fois celle de cette essence et celle de l'acide sulfureux. Elle se dissout très-facilement dans l'eau, et assez bien dans l'alcool bouillant, tandis qu'elle est insoluble dans l'alcool froid. Sa dissolution aqueuse donne, avec le chlorure de barium, un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique ; elle précipite abondamment les sels d'argent et de plomb, et les précipités paraissent renfermer une partie de l'huile volatile. Lorsqu'on la fait bouillir, elle se décompose en laissant dégager de l'hydrure de benzoïle. Cette décomposition est favorisée par l'addition d'un acide à la liqueur bouillante. Les acides étendus ne paraissent pas décomposer cette combinaison à froid. Les alcalis et les carbonates alcalins en séparent immédiatement l'hydrure de benzoïle : cette séparation s'opère aussi par l'action du chlore ou du brome, qui oxydent l'acide sulfureux.

Lorsqu'on chauffe cette combinaison, elle se décompose sans se charbonner en dégageant de l'acide sulfureux et de l'essence d'amandes amères.

Elle a donné, à l'analyse, les résultats suivants :

	Moyenne des expér.	Théorie.
Carbone...........	38,16	38,35
Hydrogène........	3,70	3,65
Soufre	14,72	14,61
Soude............	14,15	14,15
Oxygène	29,27	29,24
	100,00	100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{14}H^{8}NaS^{2}O^{9} = NaO, S^{2}O^{4}, C^{14}H^{6}O^{2} + 2Aq.$$

La facilité avec laquelle l'essence d'amandes amères forme la combinaison qui vient d'être décrite, offre, d'après l'auteur, un moyen facile de purifier l'huile essentielle du commerce. Pour cela, après avoir obtenu les cristaux dont la préparation a été indiquée, on les fait sécher sur

une brique, et on les lave ensuite dans un appareil de déplacement avec de l'alcool froid. Le liquide qui passe est d'abord coloré en vert, puis il devient incolore, et laisse dégager de l'acide prussique au bout de quelque temps. Les cristaux, séchés de nouveau, sont redissous dans la plus petite quantité d'eau possible, et la dissolution de l'acide est décomposée par le carbonate de potasse concentré. L'hydrure de benzoïle se rassemble à la surface du liquide. Après l'avoir décanté, on le déshydrate avec le chlorure de calcium et on le distille.

L'auteur a préparé des combinaisons de bisulfite de potasse et de bisulfite d'ammoniaque avec l'hydrure de benzoïle : la dernière combinaison n'est pas cristallisable.

L'hydrure de benzoïle nitré, $C^{14}H^5(AzO^4)O^2$, forme, d'après M. Bertagnini, des combinaisons cristallisables avec les bisulfites d'ammoniaque et de soude : ces combinaisons renferment

$$AzH^4O, S^2O^4, \quad C^{14}H^5AzO^6 + 2Aq;$$
$$NaO, S^2O^4, \quad C^{14}H^5AzO^6 + 2Aq.$$

M. Bertagnini a étendu ses recherches à un grand nombre d'aldéhydes, et a constaté que toutes ces combinaisons organiques possédaient la propriété de s'unir aux bisulfites alcalins de manière à former des combinaisons cristallisables. C'est ainsi qu'il a réussi à combiner les aldéhydes suivantes avec les bisulfites :

Hydrure de salicyle (ainsi que ses espèces chlorée et bromée) :

$$KO, S^2O^4. \ C^{14}H^6O^4 + Aq.$$

Hydrure d'anisyle (anisol) :

$$NaO, S^2O^4. \ C^{16}H^8O^4 + Aq.$$

Hydrure de cinnamyle (essence de cannelle de Ceylan ou de Chine). — L'existence d'une combinaison cristallisable d'essence de cannelle et de bisulfite de potasse fournit

un moyen facile d'obtenir l'hydrure de cinnamyle pur.

Hydrure de cuminyle (cuminol) :

$$NaO, S^2O^4.\ C^{20}H^{12}O^2 + 3\,Aq.$$

Hydrure d'œnanthyle (œnanthol) :

$$NaO, S^2O^4.\ C^{14}H^{14}O^2 + 3\,Aq.$$

Hydrure de capryle (aldéhyde caprique, essence de rue).

$$AzH^4O^2, S^2O^4.\ C^{20}H^{20}O^2 + 3\,Aq.$$

Sur l'Esculine; par MM. Rochleder et Schwarz (1).

L'esculine, le principe cristallisable que l'eau bouillante extrait de l'écorce des marrons, se présente à l'état de pureté sous la forme de cristaux prismatiques d'un blanc éclatant, souvent réunis en aigrettes. Elle est inodore, et possède une saveur amère. Sa solution est précipitée par le sous-acétate de plomb, et le précipité jaunâtre se décompose en partie par les lavages. MM. Rochleder et Schwarz expriment sa composition par la formule

$$C^{42}H^{24}O^{26}.$$

Lorsqu'on la chauffe au bain-marie avec une quantité d'eau suffisante pour la dissoudre à chaud, et à laquelle on a préalablement ajouté $\frac{1}{8}$ de son volume d'acide sulfurique, la liqueur se colore en jaune, et, au bout de quelque temps, il se dépose sur les bords de la capsule des aiguilles dont la quantité augmente peu à peu. Ce corps cristallisé est un nouveau principe que les auteurs appellent *esculétine :* il se forme en même temps une certaine quantité de glucose qui reste en dissolution. L'esculétine forme, à l'état de pureté, des lamelles ou des aiguilles semblables aux cris-

---

(1) Extrait du numéro de décembre 1852 des *Sitzungsberichte der Mathem. naturw. Classe der Kais. Akademie der Wissenschaften,* tome IX, page 70.

taux d'acide benzoïque. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout mieux dans l'eau bouillante, et très-facilement dans l'alcool bouillant. Elle possède les caractères d'un acide faible, car elle se dissout facilement dans l'eau légèrement alcaline. Cette solution, colorée en jaune d'or, lorsqu'on y ajoute un acide, laisse précipiter l'esculétine sous la forme d'aiguilles minces et soyeuses. L'esculétine forme, avec l'ammoniaque, une combinaison cristallisable en lamelles jaunes, mais qui perd à l'air toute l'ammoniaque qu'elle renferme.

Les auteurs ont trouvé dans l'esculétine, séchée à 100 degrés :

	Moyenne des expériences.		Théorie.
Carbone.......	60,68	C^{18}......	60,67
Hydrogène.....	3,53	H^{6}......	3,37
Oxygène.......	»	O^{8}......	35,96
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{18}H^{6}O^{8}.$$

Ils expriment le dédoublement de l'esculine en esculétine et en glucose par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{42}H^{24}O^{26}}_{\text{Esculine.}} = \underbrace{C^{18}H^{4}O^{6}}_{\text{Esculétine.}} + 2\,(C^{12}H^{10}O^{10}) \ (1).$$

(1) Cette réaction permet de ranger l'esculine au nombre des substances que M. Laurent a désignées sous le nom de *glucosamides*. Le dédoublement que subissent ces substances sous l'influence des acides ou de certains ferments, est toujours accompagnée d'une fixation des éléments de l'eau. La formation de l'esculétine et du glucose aux dépens des éléments de l'esculine doit être représentée par l'équation suivante.

$$\underbrace{C^{42}H^{24}O^{26}}_{\text{Esculine}} + 6HO = \underbrace{C^{18}H^{6}O^{8}}_{\text{Esculétine.}} + \underbrace{2C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(A. W.)

Sur l'Arbutine ; par M. Kawalier (1).

M. Kawalier a extrait de l'*Arctostaphylos Uva ursi,* un principe cristallisable qu'il nomme *arbutine,* et qui forme, à l'état de pureté, de longues aiguilles incolores, réunies en aigrettes, fusibles, amères, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'auteur y a trouvé :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	49,93	C^{32}......	50,00
Hydrogène.....	6,32	H^{24}.....	6,25
Oxygène.......	»	O^{21}......	43,75
			100,00

A 100 degrés, ces cristaux perdent 2 équivalents d'eau. La composition de l'arbutine est donc représentée par la formule

$$C^{32}H^{22}O^{19} + 2\,Aq.$$

Sous l'influence de l'esculine, l'arbutine se dédouble en *glucose* et en *arctuvine.* On sépare cette dernière substance à l'aide de l'éther, dans lequel elle se dissout. Après l'évaporation de l'éther, on reprend ce résidu par l'eau bouillante, on décolore par le charbon animal, et l'on abandonne la liqueur dans un endroit frais. Elle laisse déposer de volumineux cristaux qui renferment :

	Moyenne des expériences.		Théorie.
Carbone.......	64,41	C^{20}......	64,51
Hydrogène.....	5,64	H^{10}......	5,38
Oxygène.......	»	O^{7}......	30,11
			100,00

L'auteur exprime le dédoublement de l'arbutine en arctuvine et en glucose par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{32}H^{22}O^{19}}_{\text{Arbutine séchée à }100^o.} = \underbrace{C^{20}H^{10}O^{9}}_{\text{Arctuvine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(1) Extrait d'un travail sur la famille naturelle des Éricinées, par M. Rochleder, publié dans les *Sitzungsberichte der Mathem. naturw. Classe der Kais. Akademie der Wissenschaften,* t. IX, p. 286.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur un phénomène de coloration qui s'observe dans quelques échantillons de spath-fluor; par M. Brewster (1).

Plusieurs minéralogistes, et entre autres Haüy, ont observé dans certains échantillons de spath-fluor, particulièrement dans ceux qui viennent du Derbyshire, une couleur bleue qui se manifeste par réflexion, et qui diffère complétement de la couleur transmise. En décrivant dans son *Traité de la lumière* quelques phénomènes de dichroïsme observés par Prout dans les purpurates de potasse et d'ammoniaque, M. John Herschel a cité le spath-fluor vert d'Alston-Moor comme présentant une teinte superficielle bleuâtre, que l'opération du poli ne peut faire disparaître. C'est ce phénomène que M. Brewster a étudié.

Il a d'abord essayé de reproduire la coloration en apparence superficielle du spath-fluor, par le procédé qui lui avait servi à reproduire artificiellemant les couleurs de la nacre de perle, et qui consiste, comme on sait, à prendre avec de la cire l'empreinte de la surface des corps : les stries superficielles se moulent exactement, et les interférences de la lumière réfléchie donnent naissance à des phénomènes de coloration. L'expérience étant demeurée sans résultat dans le cas du spath-fluor, M. Brewster a dû en conclure que la cause de la couleur bleuâtre n'était pas superficielle, mais intérieure.

(1) *Eighth Report to the British Association for the advancement of Science*; 1838. Nous insérons ici un extrait des Mémoires déjà anciens de M. Brewster et de M. Herschel pour servir d'introduction aux recherches de M. Stokes sur le même sujet, qui seront analysées dans le prochain cahier de ces *Annales*. (V.)

Pour observer le phénomène avec tout l'éclat dont il est susceptible, M. Brewster fait arriver, sur un cristal de spath-fluor, un faisceau de rayons solaires concentrés par une lentille biconvexe. Les cristaux du Derbyshire et d'Alston-Moor sont composés de couches superposées, qui paraissent toutes de couleurs différentes par transmission; ces diverses couches se distinguent encore par la teinte de la lumière qu'elles réfléchissent dans cette expérience, les unes paraissant bleues à des degrés différents, et les autres blanches. La couche la plus superficielle est celle qui donne le bleu le plus intense.

La structure lamellaire du spath-fluor semblerait indiquer que la coloration bleue dont il s'agit est un phénomène de lames minces; mais cette hypothèse serait inexacte, car des phénomènes analogues se présentent avec certains verres colorés, et avec les dissolutions alcooliques des sucs de certaines plantes. Les verres roses et orangés sont ceux qui donnent le plus souvent une teinte particulière par réflexion; les verres roses donnent une teinte bleue, et les verres orangés une teinte verte. Parmi les liquides, les plus remarquables que M. Brewster ait observés sont l'extrait alcoolique de feuilles de laurier, qui transmet une teinte olivâtre et réfléchit un beau rouge de sang, et la dissolution alcoolique de la résine qui s'obtient par l'oxydation lente de l'orcine. Ce dernier liquide est rouge-brun par transmission, et diffuse par réflexion une teinte verte extrêmement brillante (1).

---

(1) Dans un Mémoire publié dans le *Philosophical Magazine* de 1848, M. Brewster a beaucoup étendu la liste des liquides doués de propriétés analogues à celles du spath-fluor. Nous croyons inutile d'analyser ce travail, les principaux résultats qu'on en peut déduire étant rappelés dans le Mémoire de M. Stokes qu'on trouvera plus loin. (V.)

Sur une coloration superficielle présentée par un liquide homogène, intérieurement incolore; par M. John Herschel (1).

Lu à la Société royale de Londres, le 13 février 1845.

Si l'on dissout du sulfate de quinine dans de l'acide tartrique étendu, on obtient un liquide parfaitement transparent et incolore. Cependant, si l'on regarde la surface du liquide, on aperçoit, dans certaines conditions, une vive couleur bleu céleste, qui paraît provenir uniquement d'une très-mince couche superficielle. Tel est le curieux phénomène observé par M. John Herschel; l'analogie qu'il présente avec le phénomène du spath-fluor, décrit dans la Note de M. Brewster, est tout à fait évidente.

Pour faire l'expérience avec succès, il faut dissoudre 1 partie de sulfate de quinine et 1 partie d'acide tartrique solide dans environ 200 parties d'eau distillée (2). On filtre la liqueur, et on la verse dans un long tube étroit que l'on dispose verticalement sur un fond noir, au devant d'une fenêtre fortement éclairée, en prenant soin d'écarter toute lumière latérale. Si l'on regarde alors de haut en bas à l'intérieur du tube, on voit la surface par où la lumière pénètre dans le liquide colorée d'un bleu très-vif. Cette coloration ne dépend en rien du contact du liquide et du verre; car, si l'on renverse le tube pour le vider, la surface du jet liquide qui s'écoule est colorée de la même manière. Une couche très-mince de liquide, répandue sur les parois d'un tube de verre, présente également ce phénomène de coloration; de façon qu'il est difficile de ne pas croire, au

(1) *Transactions philosophiques* pour 1845, page 143.

(2) La dissolution du sulfate de quinine dans l'eau pure serait à peine sensible sans la présence de l'acide tartrique; avec l'aide de cet acide, elle s'opère très-promptement.

premier abord, qu'on a sous les yeux un liquide fortement coloré.

La teinte bleue dont il s'agit, analysée avec un prisme, paraît complétement dépourvue de rayons rouges ; elle n'offre d'ailleurs aucune trace de polarisation.

L'acide tartrique peut être remplacé dans ces expériences par un acide quelconque, spécialement par l'acide sulfurique et l'acide acétique.

Les sels de cinchonine et de salicine ne présentent rien d'analogue au phénomène précédent.

Sur la diffusion épipolique de la Lumière; par M. John Herschel (1).

Lu à la Société royale de Londres, le 3 avril 1845.

Le phénomène décrit dans la précédente Note paraissant limité aux couches superficielles du liquide, M. Herschel a proposé de le désigner sous le nom de *diffusion épipolique* (2), du mot grec ἐπιπολή, surface; l'expression de lumière *épipolisée* servirait à désigner les rayons qui ont subi cette singulière action des couches superficielles.

Les expériences qui vont être décrites ont conduit M. Herschel à énoncer la loi suivante :

Un faisceau de lumière épipolisée ne peut éprouver de nouveau la diffusion épipolique.

1°. La teinte épipolique ne se développe qu'à la première surface d'incidence. Un tube plein d'une dissolution de quinine (3) ne paraît coloré en bleu que sur la face par laquelle pénètre la lumière.

---

(1) *Transactions philosophiques* pour 1845, page 147.

(2) L'expression usitée par M. Herschel est *epipolic dispersion;* nous avons cru devoir traduire *dispersion* par diffusion plutôt que par dispersion, ce dernier terme étant affecté par l'usage ordinaire à désigner la décomposition prismatique de la lumière.

(3) Ces dissolutions s'obtenaient en traitant une petite quantité de sulfate de quinine par deux cents fois son poids d'acide sulfurique très-étendu.

2°. Un tube de verre étant plein de dissolution, on y plonge une glace de verre, et l'on regarde verticalement le long des parois de cette glace, dans les conditions les plus propres à manifester la teinte épipolique. Aucune coloration n'est visible d'un côté ou de l'autre de la glace, tandis que la paroi du vase qui laisse arriver la lumière dans la dissolution est vivement colorée. Cependant l'une des faces de la glace est exactement dans les mêmes conditions que cette paroi; on ne peut donc s'empêcher de conclure que la lumière déjà épipolisée ne peut éprouver une seconde fois cette modification.

3°. On recouvre de papier noir, à l'intérieur et à l'extérieur, le fond et les trois quarts de la surface d'un cylindre de verre. Au milieu, on place verticalement un tube étroit plein d'une solution de quinine, et l'on verse de l'eau tout autour du tube. En regardant dans la position convenable, on voit la teinte épipolique se manifester. On enlève l'eau, et on la remplace par une solution de quinine; la teinte épipolique disparaît dans le tube, et ne peut plus s'observer qu'à la surface du grand cylindre.

4°. Le cylindre extérieur étant rempli d'eau, on incline le tube d'environ 70 degrés à l'horizon, et, regardant toujours dans une direction normale, on voit, *à travers le verre du tube*, la teinte bleue se manifester faiblement. Cette expérience conduit à penser que l'action épipolique diffuse la lumière dans tous les sens.

5°. On peut remplacer l'eau dans ces expériences par un liquide quelconque, incolore ou coloré (pas trop fortement), dépourvu de la propriété épipolique.

6°. L'action épipolique du spath-fluor d'Alston-Moor paraît soumise aux mêmes lois. On place devant une fenêtre un morceau de ce cristal dans un vase de verre dont le fond repose sur une pièce de velours noir; en regardant le cristal à travers un tube noirci intérieurement, on voit une belle teinte bleue. On verse de l'eau dans le vase, sans que rien

soit changé ; mais si l'on remplace l'eau par une dissolution de quinine, la teinte épipolique disparaît entièrement.

M. Herschel a enfin essayé d'analyser par le prisme la teinte épipolique, en faisant usage d'une disposition propre à écarter toute lumière accessoire. Il remplissait de solution de quinine un vase cylindrique, dont la face exposée à la lumière était recouverte d'un papier noir qui s'élevait un peu au-dessus du liquide. Il plaçait ensuite l'œil de l'autre côté dans une position telle, qu'il ne dût recevoir aucun rayon réfracté régulièrement par la surface de la dissolution. Il ne recevait ainsi que la lumière diffusée par l'action épipolique, et, en élevant l'œil presque au niveau de la surface libre du liquide, cette surface lui paraissait comme une ligne étroite, parfaitement bleue. C'est alors qu'il interposait un prisme de flint entre l'œil et la lumière. Il n'a jamais observé ainsi qu'un spectre, entièrement dépourvu de rouge, et presque entièrement dépourvu de jaune et d'orangé; le vert, l'indigo et le violet étaient, pour ainsi dire, les seules couleurs visibles, la transition du vert à l'indigo se faisant sans passer par le bleu proprement dit : aucune raie analogue aux raies de Fraunhofer n'a été visible.

Le seul liquide dans lequel M. Herschel ait retrouvé les propriétés des dissolutions de quinine, est la dissolution acide d'un autre alcali végétal, l'esculine. Cette dissolution s'obtient sans difficulté en traitant par l'eau froide l'écorce de marronnier d'Inde.

Nouvelles expériences sur la densité moyenne de la Terre ; par M. Reich (1).

On sait que M. Reich s'est occupé une première fois, en 1838, de déterminer la densité moyenne de la Terre par la méthode de Cavendish. Ses expériences l'avaient conduit au nombre 5,45. Des expériences beaucoup plus nombreuses, exécutées quelques années après par M. Baily, ont donné un nombre un peu plus fort, 5,66, qui a été généralement adopté par les physiciens (2). Cependant, en examinant les résultats numériques des diverses expériences de M. Baily, M. Reich a reconnu qu'ils indiquaient, avec une grande probabilité, l'existence d'une cause d'erreur constante, et cette considération l'a déterminé à tenter de nouvelles expériences. En effet, si l'on distingue les diverses séries d'observations où M. Baily a suspendu des sphères de diverse nature et de diverse grandeur aux extrémités du levier de sa balance de torsion, on voit que chaque série donne, pour la densité moyenne de la Terre, un nombre d'autant plus fort que le poids des sphères employées est plus petit. Cette remarque ne souffre aucune exception; d'ailleurs, les différences dont il s'agit s'élèvent à plus d'un vingtième de la valeur moyenne.

Dans ses nouvelles expériences, M. Reich a introduit tous les perfectionnements dont l'utilité avait été signalée par M. Baily lui-même, et notamment celui qui consiste à recouvrir de feuilles d'étain l'intérieur et l'extérieur de la cage de la balance (3). Il a pris pour sphères mobiles deux sphères pesant chacune $484^{gr},19$, et formées d'en-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXV, page 189, janvier 1852.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 338.

(3) Cette disposition rend impossible toute accumulation d'électricité sur les parois de la cage et toute attraction résultant de cette cause; elle paraît aussi arrêter la production des courants d'air dus aux inégalités de température.

viron 90 parties d'étain, 10 parties de bismuth et une très-petite quantité de plomb; les masses fixes ont été deux sphères de plomb, chacune du poids de 45^k,031. Dans une première série d'expériences, le fil de torsion a été un fil de cuivre de 0^{mm},5 de diamètre et de 2^m,270 de longueur; dans une deuxième série, ce fil a été remplacé par un autre fil de 0^{mm},4 de diamètre et de 0^m,620 de longueur; enfin, dans une troisième série, on a suspendu le levier mobile à deux fils de fer de 2^m, 270 de longueur, séparés l'un de l'autre par un intervalle de 5 millimètres, et l'on a fait usage du principe de magnétomètre bifilaire. La première série a donné pour résultat le nombre 5,5712 ; la deuxième, le nombre 5,6173, et la troisième, le nombre 5,5910. La moyenne générale est 5,5832. D'ailleurs, le plus faible nombre qu'ait donné une expérience particulière a été 5,3127, et le plus fort 5,9935.

Afin de reconnaître si les forces magnétiques et diamagnétiques exerçaient dans les phénomènes une influence appréciable, M. Reich a expérimenté successivement avec une sphère mobile de bismuth et avec une sphère de fer. La sphère de bismuth a donné le nombre 5,5266 ; la sphère de fer, le nombre 5,6887. On peut conclure de ces deux résultats que l'influence du magnétisme et du diamagnétisme est peu considérable dans les conditions les plus favorables à sa manifestation; on doit donc penser que, dans les cas ordinaires, elle est négligeable.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MAI 1853.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	755,97	+14,7		755,72	+16,8		754,80	+17,6		754,90	+13,4		+18,1	+ 4,7	Nuageux............	S. S. E.
2	752,51	+18,0		751,62	+20,3		751,10	+20,6		751,76	+15,0		+22,2	+ 9,4	Nuageux............	S. E.
3	751,35	+14,2		752,37	+15,1		752,93	+16,0		754,98	+12,4		+17,7	+12,9	Couv., légère pluie. .	O. S. O.
4	757,83	+12,8		757,34	+17,6		756,25	+18,0		755,17	+16,1		+18,8	+ 3,4	Couvert............	N. E.
5	755,94	+14,1		755,82	+16,9		754,67	+18,3		754,57	+13,9		+18,6	+ 5,1	Beau; quelq. vapeurs.	N. E. fort.
6	752,39	+13,8		751,18	+15,4		749,93	+15,7		749,60	+ 9,8		+16,2	+ 7,8	Très-nuageux........	E. N. E. fort.
7	747,37	+ 9,7		746,69	+10,5		745,65	+13,1		743,49	+ 8,7		+13,8	+ 6,6	Couvert............	N. N. O.
8	746,85	+ 6,0		745,39	+ 2,8		750,46	+ 9,7		752,87	+ 5,5		+ 9,4	+ 3,4	Fortes giboulées......	N. O. fort.
9	750,34	+11,8		749,10	+13,4		748,08	+14,0		749,89	+ 6,8		+14,5	+ 2,8	Couvert............	S. E.
10	755,02	+11,0		756,60	+12,2		757,98	+11,8		759 76	+ 8,7		+13,4	+ 2,9	Très-nuageux.........	O. S. O.
11	758,14	+ 8,8		756,94	+12,2		754,89	+13,8		753,96	+ 9,5		+14,3	+ 4,9	Couvert....	E. N. E.
12	750,87	+ 9,5		751,68	+10,6		752,67	+10,8		756,13	+ 9,1		+11,7	+ 7,6	Couvert............	S. E.
13	757,69	+13,5		757,69	+16,0		757,28	+16,8		756,31	+14,2		+17,0	+ 8,1	Nuageux	S. S. E.
14	755,20	+14,5		754,44	+15,0		752,96	+16,7		752,31	+13,9		+17,8	+ 7,6	Couvert............	E.
15	750,41	+15,8		749,34	+18,7		748,44	+20,4		748,96	+15,0		+20,6	+ 9,9	Nuageux............	S. S. E.
16	748,46	+14,5		747,67	+18,7		746,33	+20,6		747,12	+15,8		+21,6	+11,4	Très-nuageux........	S. E.
17	746,09	+14,4		746,11	+16,0		745,36	+19,5		747,26	+14,7		+20,4	+13,2	Couv; gouttes de pl..	S.
18	751,56	+15,5		752,37	+18,0		753,01	+18,6		755,28	+15,3		+19,3	+13,2	Éclaircies............	N.
19	758,00	+14,4		758,03	+15,0		757,30	+15,9		757,98	+13,2		+17,1	+ 8,4	Couvert............	O. N. O
20	756,96	+14,0		757,07	+15,6		756,56	+16,8		757,15	+12,8		+16,9	+10,5	Éclaircies.	N. N. O.
21	757,13	+ 9,7		756,11	+14,7		754,65	+17,2		755,12	+12,3		+17,5	+ 8,2	Nuageux............	E. N. E.
22	755,37	+14,5		754,98	+17,4		754,58	+15,3		755,09	+12,7		+18,1	+ 7,9	Très-nuageux	E. N. E. fort
23	754,97	+16,7		754,75	+20,1		754,08	+21,3		754,55	+17,5		+22,1	+ 9,3	Beau; quelq. nuages.	E. N. E.
24	752,49	+17,7		751,78	+21,2		750,51	+21,8		749,04	+18,6		+22,1	+13,6	Couvert............	E.
25	746,92	+20,0		746,68	+22,3		746 13	+25,0		746,14	+19,8		+25,0	+11,8	Beau; quelq. vapeurs.	E. N. E.
26	746,65	+20,0		747,37	+22,2		747,05	+22,7		747,79	+18,2		+23,6	+15,9	Couvert............	E. S. E.
27	749,48	+20,4		749,94	+23,5		749,49	+19,9		750,39	+15,8		+24,7	+14,3	Très-nuageux.	S. O.
28	752,88	+15,2		752,94	+17,6		752,90	+18,8		754,25	+10,7		+19,9	+13,6	Couvert............	S. E.
29	755,05	+13,9		755,18	+13,9		755,36	+13,2		756,19	+10,9		+14,1	+ 9,0	Éclaircies............	N. O.
30	756,35	+14,0		755,81	+14,5		755,08	+13,4		753,10	+10,8		+16,8	+ 7,7	Couvert....	N. O.
31	750,81	+11,5		749,96	+13,8		749,58	+14,3		749,57	+13.0		+14,6	+10	Pluie.	N. O.
1	752,56	+12,6		752,20	+14,1		752,18	+15,5		752,70	+11,0		+16,3	+ 5,9	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	753,34	+13,4		753,13	+15,6		752,48	+17,0		753,25	+13,3		+17,8	+ 9,5	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,95
3	752,55	+15,8		752,13	+18,3		751,76	+18,4		752,02	+14,6		+21,8	+12,1	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,80
	752,81	+14,0		752,48	+16,1		752,13	+17,0		752,63	+13,0		+18,0	+ 8,9	... Moyenne du mois.....	+13°,45

RECHERCHES SUR LES RAPPORTS INTRINSÈQUES DES PHÉNOMÈNES PSEUDOVOLCANIQUES DE L'ISLANDE;

PAR M. R. BUNSEN.

Une étude attentive des circonstances dans lesquelles se forment les innombrables systèmes de sources thermales et de fumaroles de l'Islande, ne laisse aucun doute à l'observateur sur la connexion intime qu'il y a entre eux et les volcans encore en activité de cette île. Les volcans constituent un système de fentes parallèles qui traverse l'île et se dirige au nord-est, où il est facile de les reconnaître dans les montagnes et les vallées qui se dirigent dans le même sens qu'eux, à cause des nombreuses fentes et gouffres volcaniques qu'on y rencontre. L'ensemble des thermes et des fumaroles a la même direction que le système des volcans; cela est si vrai, que, bien loin de se former dans le même sens que les montagnes et les vallées où on les rencontre, il arrive quelquefois, au contraire, qu'ils les coupent transversalement, comme on le voit à Krisuvik, ainsi que dans les environs du Krafla et du Leirnukr, pour suivre la ligne de soulèvement des volcans. Cette circonstance, de même aussi que l'apparition simultanée des solfatares, des suffioni, des thermes et des geysirs, et, plus encore, la relation intime existant entre les produits de décomposition nés de toutes ces actions réunies, amènent à la conviction que tous ces phénomènes ne peuvent être que les effets variés d'une seule et même cause.

Pour pouvoir étudier la connexion existant entre ces dernières actions, il faut jeter un coup d'œil sur la constitution géologique et hydrographique de l'Islande, qu'on a si peu connue jusqu'ici; de cette manière, on pourra dé-

couvrir la cause du développement extraordinaire des actions hydrographiques dans ce pays-là.

Le système volcanique de l'Islande est essentiellement caractérisé par le rapport des montagnes palagonitiques avec les masses plutoniques qui les ont traversées jadis, et qui les traversent encore, dans les éruptions actuelles, sous forme de couches ou de filons de lave.

Le tuf palagonitique est le plus âgé de ces diverses formations; il est apparu avant le trachyte, ainsi que la phonolite, qui se confond avec lui, et dont les rapports d'alternance, ainsi que le développement, sont beaucoup moins importants que ne l'a admis Krug de Nidda, dans son livre sur l'Islande. Le soulèvement du vieux trapp (1), roche d'apparence doléritique, et qui passe aux amygdaloïdes les plus variées, caractérise la troisième grande période géologique, durant laquelle cette roche apparaît en puissants filons qui s'étendaient fréquemment en larges nappes dans les masses de tuf. Les basaltes riches en olivine appartiennent à la quatrième grande période de soulèvement; leurs filons, dont l'âge varie beaucoup, coupent les formations trappiques, comme on le voit si bien à l'île de Vidhey, dans le port de Reykjavik, à l'Esja, ainsi que sur une foule d'autres points du nord et du sud de l'Islande. Les laves vieilles et jeunes appartiennent à la cinquième et dernière série des soulèvements plutoniques.

---

(1) En général, il est difficile de découvrir les rapports qu'il y a entre le vieux trapp et le trachyte, parce qu'ils se recouvrent alternativement. L'idée que j'émets ici sur l'âge de ces deux roches se base sur le rapport des filons que j'ai pu examiner dans les environs de Kalmanstungen, et que j'ai retrouvés, quoique beaucoup moins nettement prononcés, à Hruni. A coup sûr, les trachytes de l'Esja, ainsi que ceux de Raudakamba, sur la rive droite de la Thjorsà, au nord-ouest de l'Hékla, et dans le bas de la vallée d'Oexna, près de Geirhildagardhan, au nord de l'île, méritent d'être observés, sous ce rapport, avec plus de soin que nous n'avons pu le faire à cause de la brièveté de notre séjour.

La structure du système trappique prédominant dans toute l'île exerce, par ses rapports avec le tuf palagonitique, la plus grande influence sur sa constitution hydrographique. Quand on fait abstraction des soulèvements et dérangements locaux, on découvre que les couches de cette roche ont une très-grande tendance à l'horizontalité; aussi les couches de trapp qu'on trouve dans les flancs abruptes des coteaux s'étendent-elles horizontalement, ou à peu près, dans les bancs de tuf qu'elles traversent. Il y a une relation intime entre cette structure et les rapports de niveau du pays. L'Islande tout entière offre l'aspect d'une voûte surbaissée qui atteint, au Sprengisandr, qui sépare sa partie nord d'avec sa partie sud, une hauteur de 689 mètres au-dessus du niveau de la mer. Ce haut plateau, qui s'élève doucement, est traversé par une multitude de forts et violents courants d'eau sortis des glaciers; il est le point central de ces gigantesques montagnes de neige que les Islandais appellent *jockull*, qui possèdent les mêmes caractères géologiques que le haut plateau lui-même, et présentent aussi, sur les points où elles se coupent brusquement à la base, des couches analogues à celles du plateau sur lequel elles s'élèvent. De vastes champs de neige couvrent les coupoles de ces montagnes, et s'étendent jusqu'aux glaciers bleuâtres dont le blanc mat permet de les distinguer sans peine. Les immenses glaciers qui leur succèdent ont plusieurs milles de largeur, et s'étendent jusque dans la plaine. Ces montagnes de glace couvrent environ un dixième de l'île, à l'atmosphère de laquelle elles permettent de fournir cette prodigieuse masse d'eau qui caractérise son climat, et qui, jointe à la structure particulière des montagnes palagonitiques, donne naissance à la multitude de sources qui y pullulent. Des masses énormes d'eau sortent des fentes et des voûtes des glaciers, ou bien s'élancent en bruyantes cascades, du haut des parois de glace, et transforment quelquefois le sol en une boue mobile, dans la-

quelle se perdent leurs flots, jusqu'au moment où ils reprennent leur cours dans un lit plus régulier. Ces inondations produisent une multitude de lacs, des marais à perte de vue, et des plaines boueuses qui rendent plus affreuse encore cette nature déjà si morte et si désolée, et fournissent à la partie basse du pays, toute l'eau qui l'arrose avec tant d'abondance.

Dans le trajet que fait l'eau pour arriver du haut plateau dans la partie basse du pays, en suivant les couches doucement inclinées des montagnes, elle doit être souvent arrêtée par les crevasses qui correspondent à la ligne de soulèvement des volcans, dans la profondeur desquels elle descend, s'échauffe et passe à l'état de vapeur. Cette eau, soulevée par l'action de la vapeur et par la pression hydraulique, apparaît à la surface du sol sous forme de thermes entièrement liées avec les phénomènes géologiques dont nous venons de parler, puisqu'elles ont, comme eux, la direction nord-est.

Il est facile de s'assurer que ce sont bien les précipités atmosphériques qui fournissent aux thermes l'eau nécessaire à leur alimentation; d'abord, le nitrogène qui sort des sources bouillantes, seul, ou mêlé avec d'autres gaz, a bien certainement une origine atmosphérique; tant parce qu'il n'est pas probable qu'il soit né de l'action volcanique, que parce qu'autant du moins qu'on peut le fixer à l'aide d'une estimation assez exacte, on ne le rencontre jamais, dans les sources bouillantes, en quantité plus grande que celle qui correspond à celle de la diffusion de l'air atmosphérique en présence de l'eau. On tire une autre preuve de l'origine atmosphérique de ces sources, de la petite proportion de sels ammoniacaux, et de matières extractives organiques qu'on rencontre toujours dans leur eau, même lorsqu'on la puise dans le canal étroit des sources, avant qu'elle soit amenée au contact de l'air. Il est clair que ces observations n'excluent pas la possibilité que la grande

masse d'eau contenue dans les palagonites des tufs ne prenne largement part au dégagement de vapeurs qui caractérise les suffioni et les geysirs, et qui, lors des grandes éruptions des innombrables volcans de l'Islande, s'élancent avec impétuosité des cratères, sous forme d'immenses panaches de cendres.

Le calcul prouve que la palagonite, dont la densité est 2,43, et qui contient 17 pour 100 d'eau, donne, lorsqu'elle s'échauffe, une masse de vapeur qui, réduite à 0 degré centigrade, et à $0^m,76$, représente 512,7 fois le volume primitif de ce fossile, et qui doit nécessairement se produire toutes les fois que les laves en fusion entrent en contact avec la palagonite, dans les entrailles de la terre. Il est naturellement impossible de déterminer, par l'expérience directe, quelle part l'eau de la palagonite prend à la formation des sources thermales.

Une des questions les plus importantes qui se lie aux sources thermales de l'Islande, concerne leur composition chimique.

Si c'est bien réellement à la condensation des vapeurs contenues dans l'atmosphère, que les sources doivent leur eau, il est clair que, puisqu'elle est alors tout à fait pure, c'est aux roches volcaniques avec lesquelles elle entre en contact, qu'elle emprunte les substances minérales et les gaz dont elle est chargée au moment qu'elle sort de terre. Malheureusement, les géologues n'ont point encore traité cette importante question expérimentalement, et ne l'ont abordée, jusqu'ici, que pour la soumettre à différentes hypothèses plus ou moins probables. L'Islande, avec ses thermes extraordinaires, est un sol bien propice à ce genre d'étude; en effet, ses innombrables geysirs et suffioni sont le siége d'une foule de décompositions variées, qui donnent la clef de toutes les diverses questions qui se rattachent aux actions créniques.

Les sources minérales islandaises, dont font partie tous

les systèmes de geysirs et de suffioni, se distinguent de toutes les autres, en Europe, par la grande masse d'acide silicique qu'on y rencontre. Quand on en excepte les eaux gazeuses appelées *sources de bière* (œlkilder) par les Islandais, et qu'on ne rencontre qu'à l'ouest de l'île, on peut les partager en deux groupes, comprenant : l'un, les sources siliceuses acides, et l'autre, les sources siliceuses alcalines. Les premières appartiennent aux solfatares proprement dites (*námar* des Islandais), et doivent leur faible réaction acide, beaucoup plutôt à un peu d'alun à base de potasse, d'ammoniaque ou de soude, qu'aux traces insignifiantes d'acides sulfurique et chloride hydrique libres, qu'on y rencontre aussi. Elles contiennent encore des sulfates, ou des chlorures de calcium, de magnésium, de sodium, de potassium et de chlorure ferreux, ainsi que des acides silicique et sulfureux ; il arrive quelquefois que ce dernier est remplacé par l'acide sulfhydrique. Ces eaux-là sont caractérisées, surtout, par des dépôts de gypse et de soufre. Il est très-rare de rencontrer, parmi elles, des sources à éruptions périodiques. Les sources appartenant à la seconde classe et qui sont alcalines, sont les plus répandues, et donnent naissance aux jets périodiques (geysirs), ainsi qu'à la plupart des sources chaudes et bouillantes qu'on appelle, en Islande, *hoer*. La réaction faiblement alcaline de ces eaux leur est communiquée par les sulfures alcalins, ainsi que par les carbonates potassique et sodique, qui dissolvent la silice et permettent à ces eaux de former avec elle ces tufs siliceux, qui les caractérisent d'une façon si tranchée. On trouve habituellement encore, dans ces eaux, des sulfates et chlorures alcalins, ainsi que des traces de magnésie.

L'étude de la formation de ces eaux minérales est d'autant plus intéressante, qu'on peut la poursuivre jusque dans ses moindres détails. L'action chimique qui les produit se base sur toute une série d'altérations fort remarquables,

que subit la palagonite sous l'influence des gaz volcaniques.

Dans un précédent travail, j'ai déjà traité de la palagonite, sur laquelle je compte, d'ailleurs, revenir dans un autre Mémoire, et je lui ai assigné cette formule :

$$\left.\begin{matrix}3\dot{Mg}\\3\dot{Ca}\\3\dot{K}\\3\dot{Na}\end{matrix}\right\} 2\dddot{Si} + 2\left\{\begin{matrix}\ddot{\bar{Fe}}\\\ddot{\bar{Al}}\end{matrix}\right\} \dddot{Si} + 9\dot{\bar{H}}.$$

Les gaz volcaniques qui attaquent ce minéral ne diffèrent de ceux des autres volcans de l'Europe, qu'en ce qu'ils contiennent moins d'acide carbonique qu'eux. Ils sont, en général, composés d'acides sulfureux, sulfide hydrique, carbonique et chloride hydrique. En Islande, comme à l'Etna, le chloride hydrique joue un rôle beaucoup moins important qu'au Vésuve.

Le nitrogène et l'ammoniaque, qu'on rencontre presque toujours parmi les exhalaisons volcaniques, ne viennent pas du foyer plutonique proprement dit; c'est ce dont il est facile de se convaincre, lorsqu'on connaît les caractères chimiques de ces substances et de leurs dérivées. Ces deux corps doivent nécessairement venir de l'atmosphère, ou des êtres organisés, et avoir été apportés aux volcans par les eaux qui les ont enlevés à l'air. Cette manière de voir est confirmée par le grand nombre de sublimations de sel ammoniac qu'on trouve à l'Etna, ainsi qu'au Vésuve; elle l'est encore plus nettement, par le courant de lave que l'Hékla lança l'année dernière, du plus profond de ses quatre nouveaux cratères, jusque dans la plaine de la Thjorsá. Quand je visitai ce volcan, en juillet 1846, et, par conséquent, peu de mois après son éruption, je trouvai la partie inférieure du courant de lave, toute parsemée de fumaroles vaporeuses, sur les parois desquelles se sublimaient des cristaux de sel ammoniac, quelquefois fort beaux, et telle-

ment abondants, que, malgré les pluies incessantes de cette région, on aurait pu recueillir des quintaux de ce précieux sel. En examinant le courant de lave, depuis le haut de l'Hékla, il devenait facile de voir que la formation du sel ammoniac y était bornée à la portion qui avait coulé sur la prairie. Plus haut, là où la végétation n'offre pas même l'aspect d'un pauvre lichen, la lave ne contenait pas trace de sel ammoniac; même les grandes fumaroles de la colline des cratères, ainsi que les quatre nouveaux cratères, ne donnaient que du soufre, du chloride hydrique et de l'acide sulfureux, sans produits ammoniacaux. Quand on considère, avec M. Boussingault, qu'il y a, dans l'herbe annuellement récoltée sur un morgen de prairie, 16 kilogrammes de nitrogène, correspondant à 61 kilogrammes de sel ammoniac, il devient impossible d'attribuer la formation des produits ammoniacaux sublimés dans le courant de lave, à une autre cause qu'à celle du feu agissant sur l'herbe de la prairie. On rencontre fréquemment, dans l'Italie méridionale, des tufs décomposés par les vapeurs acides et mêlés au sel ammoniac. Encore ici, cette formation n'est point en opposition avec l'origine atmosphérique de ce sel, puisque la même masse d'air qui fournit à la prairie la quantité d'ammoniaque correspondant à celle du nitrogène qui s'y trouve, doit en amener autant sur les tufs acides de la basse Italie et de la Sicile, comme cela a effectivement lieu.

Sans vouloir approfondir l'origine des gaz volcaniques en général, nous devons indiquer cependant ici, quelle est l'action exercée par les gaz acides sur la substance palagonitique.

Quand on traite à froid de la palagonite en poudre, par un excès d'acide sulfureux en dissolution dans l'eau, elle s'y dissout totalement en produisant une liqueur teinte en jaune foncé par du sulfite ferrique. Lorsqu'on chauffe le tout, l'oxyde ferrique cède une portion de son oxygène à l'acide sulfureux, et il se forme de l'acide sulfurique et de l'oxyde

ferreux, dans le rapport de 1 atome du premier pour 2 atomes du second. Dans la nature, cette oxydation de l'acide sulfureux est accompagnée et complétée par celle qui a lieu sous l'influence de l'air à la surface du terrain fumarolifère, ou dans son sein, sous celle de l'oxygène entraîné par l'eau atmosphérique. L'acide sulfurique ainsi formé s'unit aux divers éléments de la palagonite, qui se dissolvent alors dans l'eau sous forme de sulfates, avec une portion de l'acide silicique.

Cette action, qui caractérise la première phase de l'action des fumaroles, se passe sur une grande échelle dans les námar ou solfatares du Krisuvik et du Reykjahlid qui sont les plus considérables de l'Islande. Le sol formé de tuf palagonitique est traversé, dans tous les sens, par des exhalaisons d'acide sulfureux, de sulfide hydrique, des vapeurs de soufre et d'eau qui s'étendent au loin sur les champs de soufre dont la formation se continue toujours, sous l'influence de la décomposition réciproque de ces émanations gazeuses et de la palagonite du sol. Les éruptions de gaz et de vapeur affectent les caractères les plus différents, dans ce sol dont l'observateur ne doit fouler qu'avec précaution la croûte trompeuse formée de soufre et d'argile, s'il veut éviter de s'enfoncer dans la boue brûlante qu'elle couvre. Comme les flancs des montages sont formés par des couches solides de trapp et de lave qui empêchent les émanations gazeuses de se dégager aussi facilement que dans le tuf, elles s'en élancent en sifflant sous forme d'immenses jets de vapeur, avec un fracas qui devient vraiment horrible lorsque le bruit se répète de caverne en caverne au-dessous du sol. A mesure que le système des sources descend plus près du fond de la vallée et qu'il s'approche des collines de tuf tendre, il produit des bassins d'une boue brûlante, noir-bleuâtre, du sein de laquelle s'élèvent d'énormes bulles qui projettent dans les airs, souvent à 15 pieds de hauteur, lorsqu'elles crèvent, cette argile

bouillante qui s'entasse sur leurs bords, où elle produit des espèces de remparts qui ont tout l'air de petits cratères. Tous ces phénomènes offrent dans leur ensemble l'aspect d'une affreuse désolation, augmentée par la nature aride autant que sauvage des montagnes qui avoisinent cet affreux désert.

Si, dans ce champ d'observation, le jeu des affinités chimiques se bornait à la formation de l'acide sulfurique et à la décomposition du tuf palagonitique par cet acide, les bases devraient se retrouver dans les sources silicifères acides, dans le même rapport entre elles que celui qu'elles ont dans la palagonite; l'expérience prouve que les choses ne se passent pas d'une manière aussi simple. Nous allons en fournir la preuve à l'aide de l'analyse suivante, qui a été faite, en août 1846, avec l'eau du plus grand bassin de boue bouillante de la solfatare du Reykjahlid, entre le versant nord-est du Namarfjall et le torrent de lave du Burfell.

Sulfate calcique	1,2712
» magnésique	1,0662
» ammonique	0,7333
» aluminique	0,3261
» sodique	0,2674
» potassique	0,1363
Acide silicique	0,4171
Oxyde aluminique (1)	0,0537
Sulfide hydrique	0,0820
Eau	9995,6467
	10000,0000

Lorsqu'on calcule, en centièmes, le poids des bases contenues dans les sels qui forment à peine quatre centièmes du

(1) Tous les sels sont dosés à l'état anhydre. L'oxyde aluminique libre est en si petite quantité, que son dosage est incertain; il peut avoir été tenu en dissolution par l'alun. Cette eau contient aussi de faibles traces d'oxyde ferreux, de chloride hydrique et de substances organiques.

poids de l'eau, on trouve qu'elles sont entre elles dans un rapport tout autre que celui qui préside à leur association dans la palagonite (1).

	Rapport des bases dans la palagonite (2).	Dans l'eau des fumaroles.
Oxyde ferrique..........	36,75	0,00
» aluminique.......	25,50	12,27
» calcique..........	20,25	42,82
» magnésique.......	11,39	29,42
» sodique..........	3,44	9,51
» potassique........	2,67	5,98
	100,00	100,00

La comparaison de ces analyses démontre qu'on ne retrouve pas dans l'eau le sulfate ferreux formé par l'action de l'acide sulfureux sur la palagonite, qu'on trouve dans l'eau beaucoup moins d'oxyde aluminique que dans la palagonite; que le sulfate de chaux est, aux autres bases contenues dans l'eau, dans un rapport moindre que dans la palagonite; et qu'enfin, en tenant compte des chances d'erreurs de l'analyse et de la possibilité où sont ces bases de se substituer les unes aux autres, la magnésie, la soude et la potasse se retrouvent dans l'eau, dans la même proportion que dans la palagonite.

Tous ces faits prouvent donc bien nettement que les effets de l'affinité chimique ne se bornent pas à la destruction de la palagonite par l'acide sulfureux. Il reste donc à voir sous l'influence de quelle force les produits de la décomposition de la palagonite se dépouillent de tout leur oxyde ferreux, ainsi que d'une portion de leurs oxydes aluminique et calcique. Cette séparation est l'effet d'une pro-

(1) On voit par là combien sont exagérées les idées qu'on se fait de la composition de l'eau des fumaroles. Sa saveur est quelquefois si faible, qu'on peut, à la riguour, la boire, après qu'elle a déposé ses impuretés.

(2) LIEBIG'S *Ann.*, *band* LXI, II, 3, S. 273.

priété excessivement remarquable de la substance palagonitique. Cette propriété explique d'une manière toute nouvelle la formation de beaucoup de roches anciennes, et jette un nouveau jour sur quelques formations métamorphiques dont l'origine était jusqu'ici restée une énigme pour les géologues.

On est d'abord tenté d'attribuer l'absence totale des oxydes de fer dans les solutions naturelles de la palagonite, à la précipitation par les alcalis libres ou carbonatés qui se dégagent de la palagonite, sous l'influence de certaines actions dont nous parlerons plus loin. Cette explication n'est cependant pas admissible, parce que les alcalis précipitent l'oxyde aluminique avant l'oxyde ferreux et en même temps que l'oxyde ferrique, ce qui n'explique point la présence de l'oxyde aluminique sans trace d'oxydes ferriques dans l'eau des fumaroles. Voici la véritable cause de cette réaction : Lorsqu'on fait digérer la palagonite avec une solution de sulfate ferreux, elle transforme son acide sulfurique en sulfate calcique, en même temps qu'elle précipite l'oxyde ferreux à l'état d'hydrate ou de silicate. L'acide sulfureux libre doit donc avoir d'abord dissous l'oxyde ferrique des tufs, sous forme de sel ferreux, en même temps qu'une portion de leurs autres principes. Ce mélange, en filtrant au travers des couches des roches, se neutralise, et leur abandonne alors tout son fer à l'état d'hydrate de protoxyde, ou de deutoxyde s'il a été en contact avec l'oxygène de l'air. Cette action transforme la palagonite en une série de couches superposées sans ordre, d'argile fumarolique blanche et privée de fer, ou colorée et riche en ce métal, dont les limites indiquent, la première, celle de l'action de la solution acide, et la seconde, celle de la solution neutre. On trouve une foule d'exemples instructifs analogues dans les solfatares de Krisuvik et de Reykjahlid, et surtout sur le flanc nord-est du Namarfjall, près de Reykjahlid, dans le voisinage des grands bassins de boue

bouillante. On trouve dans cet endroit une petite crevasse formée par l'écoulement de l'eau des fumaroles et des jets de vapeur, et qui en coupant, jusqu'à une profondeur assez considérable, les couches de terrain superposées dans cet endroit, met en évidence cette curieuse alternance de coloration. Ces dépôts d'argile en voie de formation présentent une analogie frappante avec l'aspect général de certaines roches de l'époque du keuper.

Assurément, le géologue qui visiterait ces lieux quelques milliers d'années après l'extinction des fumaroles actuelles, à l'époque où les dépôts argileux auraient passé à l'état de schistes, sous l'influence de la solidification de l'acide silicique qui en pénètre toute la masse, croirait trouver ici, comme dans beaucoup de roches stratifiées, dans la différence des caractères pétrographiques et chimiques des couches, la preuve qu'elles ont été formées par l'action de l'eau. Cette conclusion serait donc erronée, puisque la roche était d'abord un tuf palagonitique homogène dont les éléments, primitivement dissociés par l'action fumarolique, se sont lentement reconstitués ensuite en donnant naissance aux produits les plus variés.

La palagonite exerce sur les sulfates aluminique et ferrique la même action que sur le sulfate ferreux. Elle les précipite tous les deux de leur solution neutre, en produisant du sulfate calcique et des oxydes aluminique et ferrique qu'on ne retrouve pas dans l'eau des suffioni, et que leur action transporte d'un lieu dans un autre. Le transport de ces deux oxydes apporte encore une plus grande diversité dans la constitution des couches d'argile, qui dépend ainsi, tant du changement des courants de vapeur, que de l'action des courants et des infiltrations de l'eau dans l'intérieur de la roche.

D'après ce que nous venons de voir, il est clair que le gypse est un des produits essentiels de ces réactions, soit primitives, soit secondaires. La palagonite est sans action

sur ce sel, non plus que sur les autres produits solubles nés de sa décomposition. Le peu de solubilité du gypse, ainsi que la facilité avec laquelle il cristallise, fait que sa séparation ne s'effectue que lentement, et dans des conditions fort remarquables, sur lesquelles nous allons nous arrêter. L'argile fumarolique est toute remplie de dépôts de gypse, surtout à sa surface, où il se dépose facilement à mesure que l'eau qui le tenait en dissolution s'évapore. C'est là qu'on trouve assez souvent, comme à la solfatare du Leirnukr, dans une enveloppe d'argile poreuse, des cristaux de gypse d'un pouce de longueur quelquefois, très-purs, mais mal conformés.

Dans les flancs du Namarfjall et de Krisuvik, dont nous avons eu déjà si souvent l'occasion de parler, on voit le gypse traverser l'argile sous forme de *couches continues* et de *forts dépôts* qui apparaissent à l'état de petits rochers sur tous les points où la roche molle et tendre a été entraînée par l'action des eaux. Ces dépôts présentent souvent tout l'aspect des couches de gypse qu'on trouve dans les marnes et les argiles, dont la formation correspond à l'époque du trias.

Il est facile d'expliquer ces dépôts à l'aide d'un fait dont on devrait davantage tenir compte pour l'explication des phénomènes géologiques; le voici : Toutes les fois qu'une substance cristallisable se dépose de sa solution, elle se dépose à sa propre surface, de préférence à celle d'autres corps étrangers, et cela avec une telle énergie, que ce dépôt s'effectue déjà avant que l'eau en soit saturée. En conséquence, les dépôts de gypse s'accroissent dans ces conditions absolument comme les petits cristaux, qui grossissent lorsqu'on les plonge dans une dissolution de sel. S'il ne se dépose pas alors de petits cristaux sur les parois du vase, cela vient de ce que la solution est au-dessous de son point de saturation, parce que la force de cohésion du cristal placé dans le liquide lui a enlevé toutes les molécules cristallines

qu'il pouvait abandonner; cette action se passe sous l'influence seule de la cohésion du corps qui cristallise, et qui l'empêche de se déposer sur une autre surface que la sienne propre. La formation des cristaux de gypse exerce une action mécanique en ceci, qu'ils soulèvent la couche d'argile molle qui les couvre à mesure qu'ils s'accroissent, et qu'ils la rejettent au delà de son gîte primitif (1).

L'ensemble de ces phénomènes porte à croire qu'une partie des puissants dépôts de gypse qu'on trouve si fréquemment dans les couches d'argile marneuse des roches stratifiées d'origine récente pourraient bien avoir été produites par la même cause chimique, accompagnée ou suivie d'une action géologique quelquefois fort différente. L'histoire de la formation de ces roches stratifiées gagnerait beaucoup à une étude attentive de la composition de ces derniers dépôts de marne, faite dans le but de découvrir les rapports existant tant entre eux qu'avec les dépôts de gypse et les argiles ferrugineuses qui les accompagnent. Je reviendrai, dans un autre travail, sur les relations existant entre les formations d'argile tertiaire et les tufs des basaltes, dolérites

(1) L'attention des géologues s'est presque absolument dirigée, jusqu'ici, sur les métamorphoses pyrogéniques des roches. Il est cependant positif que les transformations de cette espèce, produites à une température plus basse par l'action des gaz et de l'eau, ainsi qu'elles se passent actuellement en petit, dans les fumaroles, doivent avoir joué un rôle important, après les actions plutoniques anciennes, en fournissant une partie des matières dont sont formées les roches stratifiées. J'ai donné, dans ce Mémoire, quelques caractères de ces formations qui mettront peut-être les géologues sur la voie de l'origine de ces roches. Tout prouve que pour ce travail, il ne faudra pas se borner à de simples observations, mais qu'on devra les accompagner d'expériences capables d'expliquer les métamorphoses de ces roches, tant sous l'influence du feu que sous celle de l'eau bouillante, et sous celle de ces deux agents réunis, puisqu'on les rencontre souvent dans le même champ d'action. On pourrait appeler la première de ces actions *pyrocaustique*, la seconde *hydatothermique*, et toutes les deux réunies *hydatocaustique*. L'expérience décidera si ces dénominations étant fondées, elles peuvent en conséquence passer dans le langage de la science.

et trachytes en général, au sujet desquels les actions fumaroliques fournissent d'importantes données.

Avant de passer à l'étude des geysirs, nous devons cependant nous arrêter encore à l'examen de quelques produits des solfatares, qui, quoique moins répandus que les autres, constituent plusieurs des caractères les plus saillants. Je veux parler de l'alun plumeux, des pyrites de fer et de cuivre, du sulfate cuivrique, et tout spécialement du soufre. L'alun plumeux ne se forme qu'à la surface de l'argile fumarolique où l'on ne rencontre ce sel soluble que lorsqu'une atmosphère sèche en permet l'efflorescence. La formation de ce sel n'est pas seulement liée à l'évaporation spontanée ou provoquée par le feu volcanique, de l'eau des fumaroles pauvres en alumine, elle dépend aussi des gaz sulfureux qui traversent le sol, et indique en général les croûtes de boue desséchée sur lesquelles on ne peut marcher sans courir le risque d'être échaudé. On voit ainsi que la singulière propriété dont jouit la palagonite, de précipiter la solution neutre des sels aluminiques, ne permet à ces sels de se dégager que là où les fumaroles produisent constamment de l'acide en excès. C'est habituellement l'acide sulfureux qui produit ce sel, quoique le sulfide hydrique puisse aussi lui donner naissance par suite de son passage à l'état d'acide sulfurique, à mesure qu'il s'oxyde dans les pores de l'argile aux dépens de l'oxygène de l'atmosphère, sous l'influence de cette action catalytique poursuivie avec tant de sagacité, il y a quelque temps, par M. Dumas. Chaque ondée de pluie qui dissout le sel formé et l'entraîne dans les couches palagonitiques, non-seulement le fait disparaître, mais produit dans la roche une nouvelle décomposition, en vertu de laquelle la palagonite lui enlève son alumine, en parcourant elle-même toute la série de métamorphoses qui, comme nous l'avons dit ailleurs, commence sous l'influence de la solution neutre, et finit par la précipitation des oxydes aluminique et ferrique. Telle est la raison pour laquelle la formation de

l'alun, qui apparaît au bout de quelques jours, quand le temps est sec, et cesse tout aussi vite lorsqu'il pleut, n'est point en rapport avec la petite quantité d'alumine qu'on rencontre dans l'eau des suffioni.

Un des produits essentiels des suffioni, celui qui les transforme en solfatares, est le soufre qui se dépose en énorme quantité dans les environs de Krisuvik, et surtout autour du Krafla. Il paraît se former essentiellement par l'action de l'acide sulfureux sur le sulfide hydrique; au moins trouve-t-on toujours ces deux gaz en présence, partout où se dépose du soufre, qui, comme on le sait bien, se forme sous l'influence de la décomposition mutuelle. Il m'a cependant été impossible de découvrir la présence du sulfide hydrique à l'aide des réactifs les plus sensibles, dans les fumaroles si abondantes en soufre et en acide sulfureux des quatre nouveaux cratères de l'Hékla. Cela m'est tout spécialement arrivé dans l'examen des gaz qui s'échappent des fissures du cratère le plus considérable et le plus élevé qui s'est formé pendant la dernière éruption, et dont il était difficile d'approcher à cause du courant de vapeur qui s'échappe en dedans de sa paroi intérieure. On observe cependant aussi, parmi ces gaz qui sont les conséquences immédiates de la grande éruption de l'année dernière, un phénomène qui pouvait y indiquer la présence du sulfide hydrique, quoiqu'il ne puisse y en avoir que des traces, en présence de l'énorme excès d'acide sulfureux qui se dégage en même temps que lui. Il suffit déjà d'approcher un cigare incandescent du courant de gaz pour y faire naître la même teinte opaline qu'on a observée pour la première fois aux fumaroles de la solfatare, près de Naples, et qu'on peut regarder comme l'un des réactifs les plus sensibles du sulfide hydrique (1). Dès qu'on

(1) Presque toutes les sources chaudes et les fumaroles de l'Islande offrent ce caractère. Il suffit d'approcher un corps incandescent de la vapeur transparente qui s'élève de l'eau bleu-verdâtre et limpide du bassin du Grand-

approche le cigare, il produit une épaisse vapeur qui s'étend au loin, vers les fissures et les champs des fumaroles. Sur l'Hékla, cette expérience ne manquait presque jamais; là même où il était impossible de déceler la présence de ce gaz, en exposant, pendant des heures, des papiers imbibés d'acétate plombique à l'action du mélange gazeux, et où l'odorat ne décelait plus dans l'atmosphère la moindre trace d'acide hydrosulfurique (1). Il n'est point rare, d'ailleurs, en Islande, que des gaz mêlés au sulfide hydrique traversent des bassins boueux, dans lesquels on ne trouve cependant absolument que de l'acide sulfureux; ce qui prouve que la décomposition du sulfide hydrique s'effectue totalement, et dès qu'il entre en contact avec la solution d'acide sulfureux, avec dépôt de soufre. Toutes les fois que ces deux gaz se rencontrent en présence de la vapeur d'eau, ils produisent d'épaisses couches cristallisées de soufre qui se fixent autour et au-dessus des bouches des fumaroles. Ces enduits doivent donc avoir été produits en partie par l'action mécanique de la vapeur, qui a entraîné avec elle le soufre très-divisé, et l'a transporté au loin; absolument comme dans les cheminées, le courant d'air chaud entraîne la suie, et la dépose bien loin du foyer qui lui a donné naissance.

Une petite fraction du soufre produit se dépose aussi, sous forme de poudre blanche et légère, dans les pores de l'argile qu'il cimente ainsi. Les dépôts de ce genre paraissent avoir été produits par l'oxydation lente du sulfide hydrique, ou bien par du soufre très-divisé qu'entraînent avec elles les vapeurs volcaniques. On reproduit artificiellement ce dernier phénomène, en distillant des fleurs de soufre avec

---

Geysir, pour la changer aussitôt en un épais nuage blanc qui en envahit toute la surface.

(1) Ce qui me fait encore plus douter de la présence du sulfide hydrique, c'est qu'un mélange de vapeurs d'eau et de soufre présente un caractère analogue, quoique moins prononcé que celui dont nous venons de parler.

de l'eau dont les vapeurs entraînent toujours dans le récipient une portion sensible de ce corps. Je n'ai rencontré du soufre fondu que dans les deux plus grands cratères de l'Hékla. Ce sont les derniers qui se sont formés; la température de ce soufre était en juillet 1846, donc quelques mois après la dernière éruption, dans certains endroits, bien au-dessus de 100 degrés centigrades, surtout dans le voisinage des nombreuses crevasses qui se dirigent au nord-est, parallèlement à la crête des cratères.

Les pyrites sont un autre produit de l'action fumarolique; elles méritent toute l'attention des géologues. Ce minéral se dépose, souvent en quantité considérable, dans l'argile née de la décomposition de la palagonite, sous forme de petits cristaux brillants et quelquefois fort bien déterminés. Comme il est facile de poursuivre la formation de ces pyrytes, on s'explique nettement, de la même façon, celle des pyrites qu'on rencontre dans les anciennes marnes argileuses, surtout dans celles de l'époque triasique, quelque variées que puissent d'ailleurs avoir été les conditions géologiques qui ont accompagné leur production.

Les pyrites prennent naissance aussi sous l'influence d'une décomposition bien remarquable, que le sulfide hydrique fait éprouver à la masse palagonitique, et de laquelle résultent du sulfure ferreux et des sulfures alcalins, ainsi que nous allons le faire voir. Le sulfure ferreux communique à la palagonite une couleur qui teint en bleu foncé l'argile des bassins bouillants, et se dépose quelquefois autour d'eux, sous forme de sable noir, quand il est entraîné par les eaux. Les sulfures alcalins, en échange, restent en dissolution dans l'eau bouillante où ils passent à l'état de polysulfures, lorsqu'ils y rencontrent du soufre. Toutes les personnes qui se sont occupées d'analyse chimique savent avec quelle facilité les polysulfures alcalins dissolvent des traces de sulfure ferreux qu'ils abandonnent plus tard, ce qui permet d'expliquer la production des pyrites. En effet, le sulfure

ferreux formé par l'action du sulfide hydrique sur l'oxyde ferrique se dissout dans les polysulfures alcalins qui ont pris naissance en même temps que lui, leur enlève 1 équivalent de soufre et se dépose ensuite sous forme de pyrite bisulfurée. Les circonstances dans lesquelles apparaissent les pyrites confirment pleinement la théorie de leur formation, puisque l'oxyde ferrique disparaît des argiles dans le même rapport où les pyrites s'y déposent, et cela à tel point, qu'on ne les rencontre abondamment que dans les argiles dont la teinte blanche annonce qu'elles ne renferment plus du tout d'oxyde ferrique.

J'espère pouvoir revenir plus tard sur tous ces phénomènes à l'aide desquels s'expliquera peut être la formation de quelques anciens dépôts argileux. Il est clair que la production des pyrites, qui nous occupe, n'a rien de commun avec celle qui résulte de la réduction des sulfates par les substances organiques, puisqu'elle a lieu tout aussi bien sur le cratère le plus élevé de l'Hékla, où il n'y a pas moyen d'admettre la présence des substances organiques (1), que dans les geysirs de Reykir, et dans les solfatares du Krisuvik et du Reykjahlid.

Disons encore qu'on trouve quelquefois certaines combinaisons du cuivre qui se sont formées sous l'influence de l'action secondaire des fumaroles : à savoir, du sulfure cuivrique, de la krisuvigite et du sulfate cuivrique. Le cuivre paraît être répandu dans tout le grand système volcanique islandais, puisqu'on le trouve natif dans les montagnes trappiques des îles Féroë. Nous n'insisterons pas sur le

---

(1) M. Chevreul a démontré que le sulfate de chaux en présence d'une matière organique azotée ou non azotée et du fer, ou en présence du fer seulement, ne donne pas naissance à du fer sulfuré; mais il lui a paru que ce métal se sulfure sous les pavés de Paris et dans les boues des eaux stagnantes par l'action de l'oxyde de fer sur un sulfure soluble provenant de la décomposition d'un sulfate par la matière organique. (*Voyez* le tome XXIV des *Mémoires de l'Académie des Sciences.*) (*R.*)

mode de formation des dérivés du cuivre, parce qu'il s'explique de lui-même.

Quand on considère l'ensemble des actions si variées que produisent les solfatares et les fumaroles de l'Islande, on découvre qu'elles naissent presque toutes de l'action des gaz si abondants et si riches en acide sulfureux, sur la palagonite. Sur tous les points où ces gaz diminuent, et où l'acide sulfureux disparaît presque complétement, la scène change, et l'on voit apparaître toute une autre série de phénomènes pseudovolcaniques, dont le résultat est tout un système d'innombrables thermes et geysirs. Le rapport qu'il y a entre cette dernière classe de phénomènes est aussi clair que facile à saisir, ainsi que nous allons le démontrer. Pour découvrir cette relation, on doit partir du rapport existant entre la palagonite et la composition de l'eau des sources, et il devient facile alors d'expliquer à l'aide d'actions chimiques, bien faibles en apparence, le mécanisme de ces puissants jets d'eau qui caractérisent les phénomènes pseudovolcaniques de l'Islande.

Afin de poursuivre cette étude avec fruit, il est indispensable de choisir une localité particulière, et nous prendrons ici celle du Grand-Geysir, qui est la plus célèbre des sources éruptives périodiques de cette île.

Le groupe thermique dont fait partie cette fameuse source gît sur le bord du grand désert glaciaire qui forme le haut plateau de l'intérieur de l'île; il est situé presque exactement au sud-ouest, dans la sommité la plus élevée de l'Hékla, dont il n'est éloigné, en ligne directe, que d'environ 5 milles géographiques. La hauteur des sources, au-dessus de Reykjavik (maison du conseiller de justice Thorstenson), est, d'après deux observations faites à des époques différentes, $112^m,8$ et $107^m,2$. Elles se dirigent généralement vers le nord-ouest 17 degrés, et, par conséquent, à peu près dans le même sens que la chaîne de l'Hékla et la grande faille volcanique. La roche la plus ancienne, consti-

tuant le terrain crénique, est un tuf palagonitique coupé par un autre de phonolite (1) qui apparaît sur le bord nord-ouest des sources. On trouve éparses, dans la phonolite, quelques sources de vapeur ou d'eau bouillante, qui en jaillissent à une hauteur d'environ 55 mètres au-dessus du Grand-Geysir. Le foyer proprement dit de l'action crénique se trouve dans un tuf palagonitique tendu au pied de la coupure phonolitique. On rencontre cette roche sur le côté nord-ouest du cône du geysir, là où ses flancs ont été coupés par l'action de l'eau; en haut, elle est couverte par la silice provenant des sources, et se change en bas en cette argile fumarolique bigarrée, que nous avons vue ailleurs se former aux dépens de la substance palagonitique.

Les décompositions caractéristiques que produisent les eaux siliceuses acides, ne manquent jamais totalement dans les eaux alcalines. C'est ainsi qu'elles donnent aussi naissance, sur les points où l'argile fumarolique n'est pas couverte d'incrustations siliceuses, à des bassins brûlants dont la boue noircie et visqueuse se soulève à grosses bulles, ou bien à un sol fumant qui se couvre de cristaux de gypse et d'alun, ou bien encore à des enduits de soufre qui recouvrent l'argile et même les dépôts de silice. Tous ces phénomènes produits par la présence de petites quantités d'acide sulfureux en excès sont bien peu de chose, et s'effacent presque totalement en présence des grandioses effets que produisent l'acide carbonique, le sulfide hydrique et l'eau bouillante en agissant sur la substance palagonitique. L'action réciproque de ces quatre substances réunit toutes les conditions que la nature emploie pour transformer, sous l'influence des siècles, de simples sources d'eau bouillante en geysirs capables de lancer dans les airs, au travers des cratères de tuf siliceux qu'ils ont eux-mêmes fabriqués, ces

(1) Cette roche se trouve être, d'après des expériences ultérieures, un trachyte porphyrique.

jets d'eau limpide comme du cristal, et qui sont tantôt continus, tantôt interrompus, quelquefois durant bien des minutes, et d'autres fois pendant des jours entiers. Les geysirs, de même aussi que toutes les autres sources siliceuses alcalisées, n'offrent pas cet horrible aspect de désolation qui caractérise les fumaroles, ainsi que les solfatares avec leurs bassins de boue à ébullition et leurs champs de soufre fumants. Loin de là; c'est, au contraire, avec plaisir que l'œil se repose sur ces dépôts blancs d'acide silicique qui s'élèvent autour des geysirs, tantôt sous la forme de petits cratères, ou de bassins arrondis ou ovales, tantôt sous celle d'étuis arrondis avec une régularité vraiment extraordinaire.

Il est facile d'expliquer comment se forment ces incrustations. L'analyse de l'eau du geysir prouve qu'elle renferme de l'acide silicique dissous par les carbonates alcalins, ou bien à l'état d'hydrate. Cette eau ne dépose point d'acide silicique en se refroidissant; mais, quand on l'évapore, il se fixe, sous forme de croûte légère, sur les parois de la capsule et sur les points seulement où l'eau étant en contact direct avec l'air, l'évaporation est totale. Quant à la dissolution, elle ne laisse déposer des flocons d'acide silicique que lorsque sa concentration est assez avancée. Ces caractères, si insignifiants en apparence, sont cependant d'une grande importance pour la formation des geysirs, ainsi que nous allons le prouver. Qu'on se figure une simple source chaude incrustante, dont le bassin déverse l'eau sur un sol incliné; il est clair que ce bassin n'offrant que peu de surface, et que comme l'eau s'y renouvelle sans cesse, il ne s'y déposera pas de silice; tandis que le contraire arrivera sur ses bords où l'eau, enlevée par capillarité, se dessèche rapidement en se couvrant d'une croûte blanche. Les incrustations se déposent aussi tout autour de la source en quantité d'autant plus grande, que l'eau s'évapore plus vite. Cette action se continue jusqu'au moment où l'élévation du

sol force l'eau à prendre une autre direction. Mais, comme le bassin même de la source ne s'incruste pas, il s'entoure insensiblement d'une masse de tuf siliceuse, qui le change peu à peu en un tube capable de produire un geysir dès qu'il est suffisamment allongé. Quand ce tube est étroit comparativement au volume de la source, que celle-ci reçoit beaucoup d'eau, et qu'elle est fortement échauffée par le sol, il produit un jet continu, comme on en rencontre beaucoup en Islande. On conçoit qu'une source qui ne pouvait, dans l'origine, posséder qu'une température correspondant à la pression de la colonne atmosphérique qui pressait à sa surface, puisse en acquérir une bien au-dessus de 100 degrés, lorsqu'ensuite de la formation de ce tube silicique elle se trouve soumise à une pression de beaucoup plus considérable. Il est clair que l'eau chauffée au-dessus de 100 degrés dans le fond de ce tube naturel, et qui s'y renouvelle sans cesse, doit, à l'entrée du tube, descendre à la température de 100 degrés centigrades correspondant à la pression atmosphérique, en transformant en vapeur une quantité d'eau correspondant à la chaleur qu'elle contenait au delà de ce degré. L'eau, comprimée par la force expansive de cette vapeur, s'élance avec elle, écumeuse, hors du tube, et en sifflant, dans les airs. Il y a, en Islande, une foule de sources de cette espèce, surtout dans la vallée de Reykhalt; je ne m'y arrêterai pas davantage, parce qu'elles n'offrent qu'un intérêt secondaire. Quand, en échange, le tube silicique du geysir est assez large pour que l'eau puisse s'y refroidir, en sorte que l'eau échauffée au delà de 100 degrés ne s'élève que lentement dans son intérieur, le geysir devient périodique, et n'agit que lorsque la vapeur est assez puissante pour exercer son éruption, après quoi il se repose de nouveau. Le Grand-Geysir est la plus importante de ces sources, qu'on peut envisager comme des collecteurs naturels de force de vapeur. Nous en donnons une coupe faite sur les lieux, *Pl. I, fig.* 1.

Immédiatement après l'éruption, l'eau qui se tenait dans le tube, à 1 ou 2 mètres de profondeur, s'élève insensiblement durant quelques heures jusqu'au bord du bassin, d'où elle s'écoule tranquillement, en petites cascades, par-dessus le cône.

Il est facile de s'assurer directement que la colonne d'eau qui remplit le tube est constamment chauffée par le liquide qui lui arrive d'en bas, et qu'elle se refroidit sans cesse au contact de l'air en haut dans le bassin. Ce changement de température donne naissance à un courant d'eau qui monte chaude par le centre du tube, s'étend sur les bords du bassin, et redescend froide en minant ses parois. Il n'y a, pour s'assurer de l'existence de ce courant, qu'à jeter au milieu du bassin du geysir quelques petits morceaux de papier qui en gagnent rapidement les bords, et descendent ensuite dans le tube.

J'ai étudié, de concert avec M. Descloizeaux, les changements de température qu'éprouve, dans ses différentes couches, la colonne d'eau du geysir entre deux éruptions.

Voici le résultat de quelques-unes de nos mesures thermométriques (1) :

6 *juillet*, 8h 20m *du soir*.

Hauteur au-dessus du sol.	Température.
0m,3	123°,6
4,8	122,7
9,6	113,0
14,4	85,8
19,2	82,6

(1) M. Descloizeaux, qui plus tard adopta ma théorie des geysirs développée ci-après, a donné le résultat détaillé des mesures que nous avons prises ensemble. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIX, page 441).

7 juillet, $2^h 55^m$ *du soir.*

Haut. au-dessus du sol.	Température.
m	°
0,3	127,5
5,0	123,0
9,85	120,4
14,75	106,4
19,55	85,2

7 juillet, $7^h 58^m$ *du soir.*

0,3	126,5
5,0	?
9,85	121,8
14,75	110,0
19,55	84,7

De ces nombres on conclut :

1°. Qu'ainsi que l'avaient déjà observé MM. Lottin et Robert, la température de la colonne d'eau du geysir diminue de bas en haut ;

2°. Qu'abstraction faite de légères corrections, la température de la colonne d'eau s'élève constamment, à partir de la dernière éruption ;

3°. Qu'aucune partie de la colonne d'eau n'atteint le point d'ébullition correspondant à la pression de la colonne d'eau et de la colonne d'air pesant sur elle ;

4°. Que c'est à peu près au milieu de la hauteur du tube du geysir qu'on trouve la température la plus rapprochée du point d'ébullition correspondant à la pression de la colonne d'eau agissant dans cet endroit, et qu'elle s'en approche d'autant plus, que le moment d'une grande éruption est moins éloigné.

J'ai essayé d'indiquer graphiquement, dans la *fig.* 2, ces intéressants rapports, à l'aide de lignes brisées qui coupent un système de coordonnées. Dans ce tableau, les abscisses expriment en mètres la pression simultanée de l'eau et de l'atmosphère, qui s'accroît à mesure qu'on descend plus

profondément au-dessous du sol. Les coordonnées indiquent la température observée dans le tube du geysir, sous l'influence de ces diverses pressions. La courbe 1 indique la température que la colonne d'eau devrait prendre sur ses divers points pour entrer en ébullition, tandis que les lignes brisées 2, 3 et 4 font connaître la température observée dans la colonne d'eau, 10^{m}, 5^{h} 31^{m} et 23^{h} 13^{m} avant une grande éruption.

Toutes ces considérations prouvent qu'immédiatement avant l'éruption la température de la colonne d'eau s'est tellement élevée, qu'il suffit du plus léger dérangement dans son équilibre, pour en faire entrer une grande partie en ébullition, et déterminer une éruption. Cet effet devra donc être produit par toute force capable d'élever cette colonne d'eau, seulement de quelques mètres. En admettant, par exemple, que la colonne monte de 2 mètres, il arrivera que la colonne d'eau qui pressait sur ce point *a*, *fig.* 2, se raccourcira de la distance *ab*. L'effet de ce changement de niveau sera de transporter brusquement la température *a* de la couche d'eau soumise à la pression de toute la colonne d'eau, diminuée de la hauteur *ab*, en *bc*, c'est-à-dire de lui donner environ 1 degré centésimal au-dessus de la température nécessaire pour la faire bouillir. Cet excès de chaleur de 1 degré sera employé à la formation de la vapeur qui, dans le cas qui nous occupe, et en calculant son volume pour une couche d'eau de 1 mètre de hauteur, donnera naissance à une colonne de vapeur d'une hauteur égale dont la présence diminuera d'autant la pression de la colonne d'eau. Cette diminution de la pression amènera naturellement l'eau placée plus bas au-dessus de son point d'ébullition, et donnera naissance à une nouvelle production de vapeur qui produira le même effet sur l'eau placée plus bas, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'ébullition atteigne enfin le fond du geysir, en supposant, bien entendu, qu'aucune cause

étrangère ne puisse terminer plus tôt la marche de cette action.

En admettant, d'après ces considérations, que la colonne d'eau du tube du geysir, en entrant brusquement en ébullition, depuis la moitié de sa hauteur jusqu'à une profondeur indéterminée, produit une masse de vapeur qui en soulève incessamment les différentes parties avec une force considérable, il devient facile de calculer que la force produite par ce brusque dégagement de vapeur est plus que suffisante pour projeter toute l'immense masse d'eau du geysir à cette gigantesque hauteur qui donne tant d'attrait à ce majestueux spectacle. Il est effectivement facile d'évaluer cette force, en calculant, à l'aide des données précédentes, et en tenant compte de la chaleur latente, ainsi que du poids spécifique de la vapeur, la hauteur de la colonne de vapeur que doit produire une section de la colonne d'eau, en s'élevant jusqu'à l'orifice du tube du geysir, En nommant h la hauteur de la colonne d'eau dans le tube du geysir, t sa température moyenne en degrés centésimaux, w la chaleur latente de la vapeur d'eau, s sa densité comparée à celle de l'eau, et α le coefficient de dilatation de la vapeur, on trouve l'excès de chaleur que possède l'eau au-dessus de son point d'ébullition, sous la pression de 1 atmosphère $t - 100$. Comme la hauteur de la section de la colonne d'eau h, qui se changerait en vapeur à l'orifice du geysir, c'est-à-dire sous la pression de 1 atmosphère, en absorbant la quantité de chaleur $t - 100$, est à toute la hauteur de la colonne d'eau h comme $t - 100 : w$, il s'ensuit que, sous l'influence de la température moyenne t, et quand l'eau est soumise à la pression de 1 atmosphère, il se vaporise une colonne d'eau de la hauteur

$$\frac{h(t - 100)}{w}.$$

A l'aide de cette formule, on trouve immédiatement la

hauteur de la colonne de vapeur H cherchée, à 100 degrés, et sous la pression de $0^{m},76$, à l'aide de cette formule :

$$H = \frac{h(t - 100)(1 + 100\alpha)}{ws}.$$

Lorsqu'on applique cette formule aux nombres trouvés par l'expérience directe, on arrive à ce résultat remarquable, que, dans l'instant qui précède immédiatement une éruption, une colonne de 12 mètres de hauteur, qui est prise à 5 mètres au-dessus du fond du geysir jusqu'à 17 mètres au-dessus de lui, produit une colonne de vapeur (calculée à 100 degrés centésimaux, et sous la pression de 1 atmosphère) de $636^{m},8$ de hauteur, et du diamètre du tube du geysir, qui agit en comprimant l'eau d'une manière continue, dès que sa partie inférieure a atteint l'orifice du geysir. C'est à l'aide d'un calcul semblable (1) qu'on trouve que toute la colonne d'eau du geysir, prise depuis le point où sa température atteint 100 degrés centésimaux jusqu'au fond, doit produire une colonne de vapeur haute de 1041 mètres. On comprend sans peine que la totalité de cette immense force n'est pas épuisée par l'éruption d'un seul jet; car l'eau qu'il projette dans les airs s'y refroidit, et en retombant sans cesse dans le tube du geysir, diminue la force expansive de la colonne de vapeur qu'elle condense, jusqu'au moment où sa température s'étant élevée jusqu'à l'ébullition, elle peut de nouveau être projetée dans les airs. Ce qui prouve que l'ordre dans lequel se succèdent les jets d'eau qui s'élancent hors du tube, dépend réellement de cette circonstance, c'est que l'eau retombe entre chaque jet dans le tube même qui l'absorbe quelquefois avec avidité. C'est de la même manière qu'il faut expliquer encore la durée des grandes érup-

(1) Pour plus de facilité, j'ai admis dans ce calcul que la température de l'eau ne s'élève pas en courbes continues, mais en lignes brisées dans le tube du geysir, ce qui donne des nombres un peu au-dessous de la réalité.

tions, qui se prolonge quelquefois pendant plus de cinq minutes.

Cherchons maintenant à découvrir la cause qui soulève la colonne d'eau, et détermine ainsi l'éruption. On remarque, dans une grande partie des thermes de l'Islande, cette particularité bien facile à expliquer, qu'il arrive périodiquement, dans certaines parties de l'eau du bassin, une série de grosses bulles de vapeur qui la soulèvent d'abord, puis, en se condensant dans ses couches froides, la font redescendre ensuite en donnant lieu à de petites détonations. Le Grand-Geysir possède aussi ces détonations périodiques de vapeur ; elles commencent quatre à cinq heures après une grande éruption, et se répètent ensuite dans l'espace d'une heure à l'autre, ou de deux en deux heures, avec une violence qui s'accroît sans cesse jusqu'au moment de l'éruption. Il est facile d'expliquer la périodicité de ces détonations de la manière suivante : Quand une couche d'eau de l'un des canaux qui amènent ce liquide au tube du geysir entre en ébullition sous l'influence de la chaleur du sol, et que la vapeur qui s'en dégage s'est condensée dans les couches d'eau plus froides qu'elle a traversées, la température de cette couche d'eau bouillante descend d'une quantité correspondante à la masse de vapeur qu'elle a produite, en sorte qu'elle se retrouve sous la même pression qu'auparavant, et qu'il lui faut derechef un temps assez long pour qu'elle puisse de nouveau entrer en ébullition. A en juger par la quantité moyenne de l'eau qui sort chaque fois sous forme de dôme liquide du tube du geysir, le soulèvement périodique de toute sa colonne d'eau ne doit pas dépasser beaucoup 1 à 2 mètres de hauteur. Un coup d'œil jeté sur le tableau II suffit pour montrer qu'une action de cette nature ne peut soulever une colonne d'eau jusqu'au point où elle entrerait en ébullition sous l'influence de la diminution de la pression, que dans le cas où, ainsi que cela se passe effectivement quelques minutes avant la véritable éruption, toute la masse d'eau,

en s'échauffant lentement, atteint la température indiquée sur la ligne brisée 2. Tous les soulèvements qui ont lieu avant ce moment-là, ne peuvent pousser que partiellement dans le tube du geysir les couches d'eau chaude qui se tiennent à sa partie inférieure, qui, entrant alors en ébullition, sous l'influence de la diminution de la pression, produisent ce dégagement de gaz, et les ébullitions partielles accompagnées de détonations qu'on remarque entre les grandes éruptions. Ces petites éruptions ont donc absolument la même origine que les grandes; elles leur ressemblent sous tous les rapports, à ceci près, que la température de la colonne d'eau n'étant pas assez élevée, l'action de la vapeur ne peut pas s'y faire sentir sur toute son étendue.

Quand on considère l'ensemble des phénomènes qui produisent l'éruption des geysirs, il est impossible de douter que ce ne soit pas le tube lui-même du geysir qui soit la cause essentielle de l'impulsion, sous l'influence de laquelle l'eau en est lancée au loin, sous forme de blanche écume. Cette hypothèse est confirmée d'une façon remarquable par la manière dont l'eau se meut durant les éruptions.

Pour arriver à découvrir de quelle manière circule l'eau dans les tubes des geysirs, j'y ai introduit, à différentes profondeurs, des pierres du poids de quelques centigrammes, entourées de rubans et retenues par une ficelle au bord du tube rempli d'eau. De toutes ces pierres, il n'y a jamais eu que celles qui se trouvaient le plus près de la surface qui aient été projetées hors du tube, bien que l'eau s'en élançât souvent à plus de 100 pieds de hauteur; toutes les pierres placées plus bas, et surtout celles du fond, ne revenaient jamais au jour. Par contre, les pierres pesant plus de 1 kilogramme, qu'on dépose dans le bassin du geysir, sont entraînées dans le tube avec l'eau qui y retombe dans l'intervalle des éruptions partielles, puis rejetées ensuite au dehors. Quoique ce fait surprenne d'abord, il est cependant parfaitement d'accord avec le mode de formation du jet

d'eau, dans l'intérieur du tube. En effet, comme ces jets sont formés d'un mélange de vapeur et d'eau, ils doivent se mouvoir avec une puissance sans cesse croissante à mesure qu'ils s'approchent de l'orifice, parce que le volume et la force expansive s'accroissent sans cesse dans ces conditions, en sorte qu'ils peuvent entraîner à l'orifice des pierres assez lourdes qu'ils ne peuvent pas mettre en mouvement plus bas. Quoique, d'après ces expériences, on doive regarder le tube du geysir comme la cause de l'impulsion qui produit le phénomène des éruptions périodiques, il est impossible de nier cependant que, dans le cas où ce tube principal est en rapport, par des canaux latéraux, avec d'autres réservoirs d'eau chaude, ces derniers doivent produire, sous l'influence de la diminution de la pression qui accompagne l'éruption, un volume de vapeur capable de donner à l'éruption un degré de violence aussi grand, que la régularité qu'il enlève tant à son intermittence qu'à sa durée. Ce qui prouve que les choses se passent, en réalité, de cette manière, et que des jets de vapeur s'ajoutent à celui du geysir, c'est que le jet d'eau possède un mouvement gyratoire dans les violentes éruptions, et qu'il est absolument impossible d'expliquer ce mouvement à l'aide d'une autre hypothèse que celle qui admet le dégagement de jets de vapeur sur ses côtés. Quoiqu'on ne puisse pas observer ce mouvement gyratoire au travers des épais nuages de vapeur qui enveloppent le jet, je m'en suis cependant assuré en faisant une expérience qui avait pour but de mesurer l'intensité de la pression au fond du tube du geysir pendant une grande éruption, à l'aide d'un petit manomètre à maxima tout particulier (1), et que j'avais laissé descendre, à l'aide d'une ficelle, au centre et presque jusqu'au fond du tube. Un cer-

(1) Cette expérience ne nous permit pas de mesurer la pression, mais bien la température du fond. Elle m'a réussi, par contre, au Strokker; mais je ne m'y arrêterai pas, parce qu'elle nécessiterait une longue description de l'appareil que j'ai employé pour la faire.

tain nombre de pierres que j'avais suspendues en même temps, tout autour des parois du tube, se détachèrent des fils auxquels je les avais fixées, mais ne furent pas rejetées par l'eau. Quant aux fils eux-mêmes qui descendaient dans le tube parallèlement à la ficelle du manomètre et tout autour d'elle, à une distance de $1^m,5$, ils s'étaient entortillés en formant autour d'elle un lacet vraiment inextricable, dont la présence indiquait celle du mouvement gyratoire de l'eau. L'aspect général de l'éruption est en relation intime avec ce phénomène. C'est à lui, bien certainement, qu'il faut attribuer l'élargissement horizontal du jet qui s'étend quelquefois au delà des bords du bassin tuffeux, en affectant la même forme que les bouquets des feux d'artifice.

Lorsqu'on tient compte de toutes les conditions qui influencent l'action des sources éruptives, on n'est pas tenté d'admettre qu'il puisse y avoir une grande régularité dans l'intensité, la durée et la périodicité de leurs éruptions et de leurs détonations de vapeur (1). En effet, tous ces phénomènes doivent être profondément influencés, tant par la quantité d'eau qui arrive aux sources et qui varie avec les saisons, que par le refroidissement (2) de l'eau de son bassin, qui varie avec la température extérieure et avec l'intensité des vents. Les Islandais qui habitent dans le voisinage des geysirs assurent que leurs éruptions sont intimement liées avec l'état de l'atmosphère. Comme il serait dangereux toutefois d'accepter cette assertion comme un fait acquis à la science, il est bien à désirer qu'on puisse faire, dans cette direction, une série d'observations qui,

(1) Il est fort inutile que je m'occupe plus longtemps ici de cet intéressant sujet, puisque M. Descloizeaux a publié le détail des expériences que nous avons faites ensemble sur la périodicité de ces deux phénomènes pendant notre séjour au Grand-Geysir, prolongé du 3 au 14 juillet.

(2) Nous avons trouvé que la température de l'eau du bassin du Grand-Geysir varie à sa surface de 76 à 89 degrés centigrades.

bien certainement, viendra confirmer la rectitude de la théorie dont je viens d'exposer les bases.

Quand on analyse l'ancienne théorie des geysirs, on ne comprend vraiment pas comment elle a pu subsister aussi longtemps, en présence des contradictions bien faciles à saisir que lui offrait chaque nouvelle éruption. Cette hypothèse compare les geysirs à des chaudières souterraines alternativement remplies d'eau et de vapeur; elle ne peut donc pas expliquer pourquoi la quantité d'eau projetée à chaque éruption, hors du bassin, correspond exactement à l'abaissement du niveau de l'eau dans le tube, puisqu'elle exige que cette eau retombe dans la chaudière à vapeur supposée, ce qui n'a pas lieu. Voici une observation qui, tout en démontrant une fois de plus combien est impossible l'ancienne théorie des geysirs, prouve, en opposition directe avec elle, que la partie inférieure des geysirs ne prend point part à l'énorme agitation de sa partie supérieure. J'ai pu m'assurer, à l'aide d'un thermométrographe introduit dans un geysir pendant une éruption qui s'éleva à $43^{m},3$ et qui y resta cependant intact, que la température de son fond était, pendant et immédiatement avant l'éruption, de 9 degrés centigrades au-dessous de son point d'ébullition à cette profondeur. Cette observation fait toucher au doigt l'impossibilité d'admettre, avec l'ancienne théorie, que ce soit le produit de la vapeur d'eau qui projette l'eau dans le tube du geysir.

Le Strokker, qui est la plus grande source éruptive de l'Islande après le geysir, dont il n'est qu'à quelques cents pas, présente des particularités de construction qui exercent une grande influence sur ses effets. Je donne, dans la *fig.* 3, une coupe de son tube, tel que me l'ont fait connaître les sondages que j'y ai exécutés, de concert avec M. Descloizeaux. Ce tube, qui n'a que $13^{m},55$ de profondeur, n'est pas cylindrique comme celui du geysir; il présente bien plutôt la forme d'un entonnoir, puisque, ayant à son ori-

fice une largeur de 2^{m},4, il n'en a plus que 0^{m},26 à une profondeur de 8^{m},3. L'eau de son bassin, dont le niveau est à 3 mètres ou même 4^{m},5 au-dessous des bords, n'a point d'écoulement et ne se vide que sous l'influence des éruptions. Comme les sondages nous avaient appris que toutes les parties de la colonne d'eau accessibles à l'observation étaient en pleine ébullition, il était probable que la température de ses différentes couches devait s'élever, de haut en bas, sous l'influence de la pression. Dans ces recherches que nous avons faites de concert avec M. Descloizeaux, et en prenant toutes les précautions voulues, nous n'avons pas tenu compte du temps qui s'était écoulé depuis la dernière éruption.

Hauteur au-dessus du sol.	Température.	Hauteur de la colonne d'eau.
m	o	
0,00	115,0 C.	Éruption.
		m
0,35	113,9	15,6
2,95	114,2	15,1
4,65	113,7	15,6
6,20	109,3	13,6
8,80	99,0	10,2

Ces données permettent de conclure :

1°. Que, dans la partie supérieure large du tube du Strokker, le point d'ébullition des couches correspond parfaitement à celui que la théorie leur assigne sous la pression qu'elles supportent ;

2°. Que, à part de petites variations, la température ne change pas dans la partie inférieure étroite du tube, depuis le fond jusqu'à 4^{m},6 de hauteur ;

3°. Que la température de l'eau, depuis le fond jusqu'à une hauteur de 4^{m},6, est, en moyenne, d'environ 114 degrés centigrades, et correspond, en conséquence, au point d'ébullition d'une masse d'eau soumise à une pression de 16^{m},5 ;

4°. Qu'en admettant, ainsi que nous l'avons fait pour calculer les pressions indiquées ci-dessus, que la partie inférieure étroite du tube est remplie de vapeur jusqu'à une hauteur de $4^m,65$, la colonne d'eau qui passe à la surface de cette vapeur a près de $16^m,5$ de hauteur : l'expérience directe lui donne $15^m,5$;

5°. Que, durant une éruption de $48^m,7$ de hauteur, la température s'est élevée jusqu'à 115 degrés centigrades au fond du canal étroit.

Il est donc impossible de ne pas admettre que la partie inférieure étranglée de l'entonnoir du Strokker ne soit pas remplie de vapeur, qui en maintient toute la hauteur à la même température, et met en ébullition constante toute la colonne d'eau placée au-dessus d'elle.

Il est probable que la cause des grandes éruptions périodiques doit être cherchée à des profondeurs inabordables à l'expérience. C'est, du moins, ce qu'on est amené à conclure en voyant qu'il suffit de boucher le canal avec du gazon, de la terre et des pierres, pour provoquer, au bout de vingt à trente minutes, une grande éruption qui lance au loin toutes ces matières, puis l'eau sale du tube, et projette dans les airs des jets d'eau transparente comme du cristal, et souvent de 57 mètres de hauteur. Il est donc probable que ces éruptions sont produites au-dessous de la partie du tube accessible à l'observation directe, par une disposition analogue à celle du geysir, et qui leur donne leur périodicité. Il est inutile de s'arrêter plus longtemps à l'étude du mécanisme du Strokker, puisqu'on ne peut l'expliquer que par des hypothèses, et non pas par l'expérience directe, comme au Grand-Geysir.

L'Islande possède, outre les sources à jets périodiques, dont les types sont le Grand-Geysir et le Strokker, une autre espèce de thermes intermittentes. Leurs éruptions sont caractérisées par l'absence des détonations souterraines de vapeur qui annoncent les premières, ainsi que par celle des

jets d'eau bouillante, de courte durée. Le Petit-Geysir (Litti Geysir), appartenant au groupe crénique du Reykir, nous offre un des plus beaux exemples de cette espèce. Cette source, qui sort aussi des montagnes palagonitiques, est la seconde en hauteur sur le flanc nord-est de cette chaîne, contre le pied de laquelle s'appuient les dépôts tuffeux du Reykir. Cette source présente une élévation tuffeuse dont le cratère crénique est, en partie, rempli de pierres. C'est d'entre ces pierres, qui ne sont pas toujours couvertes d'eau, et d'où s'élèvent quelques traces de vapeur d'eau, que jaillit périodiquement le rayon d'eau bouillante. A l'époque où je visitai ces sources, le 24 et le 25 juin 1846, les éruptions se succédaient avec la plus grande régularité à trois heures quarante-cinq minutes d'intervalle. L'éruption principale, qui avait lieu le matin entre 9 et 10 heures, dépassait toutes les autres en puissance et en beauté; son apparition était annoncée par un dégagement plus abondant de vapeur et par un clapotement souterrain. Bientôt apparaissait, avec la vapeur, une eau bouillante et écumeuse, dont le volume croissant et diminuant tour à tour et lentement, donne naissance à un jet qui s'élève toujours plus haut, jusqu'à ce qu'au bout d'environ dix minutes il ait atteint toute sa puissance. L'eau s'élève alors verticalement et obliquement en gerbes de 30 à 40 pieds de hauteur. Ensuite, les jets diminuent lentement en hauteur et en diamètre, de la même manière qu'ils se sont formés, de telle façon qu'au bout de dix minutes la source a recouvré son repos primitif. Si cette source ne présente pas un spectacle aussi majestueux que le Grand-Geysir, qui lance dans les airs une gerbe d'eau bouillante dont la circonférence est de plus de 28 pieds et la hauteur de plus de 100 pieds jusqu'à ses panaches les plus élevés, elle est certainement tout aussi belle. En effet, l'imagination est vivement frappée par le sifflement et l'effervescence avec lesquels l'eau bouillante sort du cratère et s'en échappe violemment, brisée en in-

nombrables globules qui retombent en fine pluie, à la surface de laquelle on voit successivement apparaître et disparaître les brillantes couleurs du prisme. Les nuages de vapeur projetés dans les airs et entraînés par les vents se détachent nettement sur le fond sombre des montagnes, et animent ce tableau que rend plus pittoresque encore le hâle de couleur mate qui entoure la tête de l'ombre gigantesque et mobile de l'observateur, et qui, visible pour lui, ne l'est point pour son voisin.

La durée des éruptions de ces sources, leur lent accroissement et décroissement, de même aussi que la grande régularité de leur retour périodique, prouvent que leur origine est autre que celle des geysirs. Tous ces phénomènes peuvent être facilement expliqués par l'hypothèse des chaudières à vapeur souterraines, émise d'abord par Mackenzie, exploitée ensuite par beaucoup d'autres, et dont nous avons prouvé l'insuffisance pour expliquer les geysirs. Quoiqu'il soit donc probable que cette hypothèse est applicable au Litti Geysir et à toutes les sources analogues de l'Islande, comme nous la supposons connue de nos lecteurs, et qu'il est impossible d'en prouver directement la valeur, nous passerons à l'étude d'une autre espèce de sources siliciques, qui caractérise la dernière phase de ces intéressantes formations.

J'ai indiqué plus haut comment les thermes inconstantes à température élevée ont construit, avec l'aide des siècles, leurs geysirs, et ont passé ensuite à l'état de sources à éruption continue ou intermittente. L'histoire du développement de ces sources n'est pas bornée à cette métamorphose. Comme la formation des tufs siliciques se continue sans cesse, il arrive un moment où les tubes du geysir et le sol qui les environne atteignent une hauteur telle, qu'elle arrête les effets mécaniques de la source, en modifiant le rapport existant entre la hauteur de la colonne d'eau et la chaleur du sol sur lequel elle pèse. Le jeu de la source cesse

dès que l'excès de chaleur du bas de la colonne d'eau et le refroidissement de sa partie supérieure se tiennent en équilibre, de manière à empêcher que la température d'aucune des couches de la colonne d'eau n'atteigne le point d'ébullition. On voit apparaître alors de vastes réservoirs tuffeux remplis d'eau chaude et stagnante ou coulante, et dont la forme et la profondeur dépendent de la construction géologique du sol, ainsi que des dépôts stalactites, ou enfoncements qui les entourent, et dont la formation est favorisée par les masses de palagonite que l'eau apporte à la surface du sol, à l'état de sels solubles et d'acide silicique.

Quand des sources de cette espèce s'ouvrent un nouveau passage au-dessous de leur ancienne bouche, ce qui arrive facilement sous l'influence de la grande pression hydrostatique, elles disparaissent totalement de leur ancien gîte, ou ne s'y montrent plus que dans les enfoncements remplis de pierres de leurs anciens et souvent très-puissants dépôts tuffeux. Parmi beaucoup d'exemples d'actions analogues, nous choisirons celui que présente le sol du Grand-Geysir. Les énormes dépôts tuffeux qu'on rencontre dans cet endroit, sur le versant du Bjarnarfell, et dont les enfoncements créniques sont actuellement à peine visibles, indiquent clairement qu'il y a eu jadis, dans cet endroit, toute une série de sources dont l'activité s'est éteinte sous l'influence de la cause dont nous venons de parler. Au-dessous d'eux et au-dessus de la région des sources actuellement en pleine activité, on remarque d'autres dépôts tuffeux qui présentent plusieurs réservoirs encore remplis d'eau chaude, au-dessous de laquelle on voit l'orifice des anciens geysirs, au-dessus desquels ils se sont élevés par l'accroissement successif de leurs bords. Toutes les sources analogues qu'on trouve dans plusieurs parties dans l'Islande, et surtout au Reykir, sont d'une remarquable beauté. L'eau immobile de ces bassins est parfaitement limpide, teinte d'un magnifique bleu d'outremer, et il s'en élève une légère vapeur. Elle

est tellement transparente, qu'il est facile de voir, dans leur partie la plus profonde et au milieu des blanches stalactites douées des formes les plus variées et les plus extraordinaires, les contours sombres de l'ancienne bouche du geysir qui se perd dans des profondeurs auxquelles l'œil ne peut plus atteindre. Nulle part, la belle couleur bleu-verdâtre de l'eau ne peut être mieux observée que dans le cristal de ces magnifiques bassins; elle mérite que nous en recherchions la cause.

L'eau absolument pure n'est point incolore, comme on l'admet généralement; elle possède une belle couleur bleue dont la teinte est malheureusement si peu intense, qu'elle ne devient perceptible que lorsque la lumière en traverse une couche d'une longueur considérable. Il est facile de s'en assurer. Pour cela, on prend un tube de verre large d'environ 2 pouces et long de 2 mètres, qu'on couvre en dedans d'un mélange de noir de fumée et de cire, jusqu'à un demi-pouce au-dessus du bouchon avec lequel on a fermé une des extrémités. On jette dans cet espace qui, seul, laisse passer la lumière, quelques fragments de porcelaine blanche, on remplit le tube avec de l'eau chimiquement pure et on le place verticalement dans une capsule de porcelaine blanche. De cette manière, il devient facile d'observer, au fond du tube à travers une couche d'eau de 2 mètres, les morceaux de porcelaine éclairés seulement par la lumière blanche. Lesdits morceaux apparaissent alors avec une couleur bleue d'autant plus foncée, que la colonne d'eau est plus longue; elle finit par s'effacer totalement dès qu'elle est devenue suffisamment courte. La porcelaine présente encore la même couleur bleue quand on l'éclaire par les rayons solaires et qu'on la regarde au travers de la colonne d'eau par une petite ouverture pratiquée dans le vernis noir. Il n'y a donc plus lieu de s'étonner de la couleur bleue que les eaux présentent souvent dans la nature, mais bien plutôt de ce qu'elles ne l'offrent pas toujours. On se demande pourquoi

cette teinte bleue, en passant par toutes sortes de nuances, se change en vert dans les lacs de la Suisse, les geysirs de l'Islande et aux îles de la mer du Sud, et devient quelquefois aussi foncée que celle d'une solution d'indigo dans la Méditerranée et la mer Adriatique. Pour que l'eau se présente avec la couleur qui lui est propre, il faut d'abord qu'elle soit limpide et assez profonde. Mais ces deux conditions ne sont pas les seules, et là où elles ne se rencontrent pas, on ne trouve pas non plus les autres. Il suffit souvent des plus petites traces de sable que l'eau entraîne, d'humus ou autre substance organique qu'elle tient en dissolution, de la réflexion de la teinte foncée du fond sur lequel elle repose, pour en modifier ou en changer absolument la couleur naturelle. Ainsi donc, tout le monde sait que la teinte rougeâtre des eaux qui traversent les terrains de la formation triasique leur est donnée par les débris du gris bigarré riche en hydrate d'oxyde ferrique. C'est une cause analogue qui rend trouble et blanche comme du lait l'eau qui s'écoule des immenses glaciers de l'Islande, et que le voyageur est obligé de traverser à cheval, dans ce pays sauvage où on ne trouve pas plus de ponts que de routes. Cette teinte blanche leur est communiquée par la poussière des roches volcaniques que broient les glaciers dans leur progression, et qui se forme en telle abondance, qu'elle permet aux fleuves qui l'entraînent de former avec elle de vastes deltas, dans l'endroit où ils se jettent dans la mer.

La teinte naturelle de l'eau est tout aussi fortement masquée dans les petits lacs des plaines tourbeuses du nord de l'Allemagne, par les substances organiques que lui fournit la tourbe. Ces eaux offrent souvent la même teinte brune ou noire que celle de l'eau de la plupart des cratères de l'Eifel et de l'Auvergne, qui la tiennent de la teinte foncée des laves qui forment les parois de leurs bassins et qui renvoient la lumière qui tombe sur eux après leur avoir communiqué la teinte qui leur est propre. Il faut donc l'absence

de toutes ces causes d'altération pour que la couleur de l'eau puisse apparaître dans toute sa beauté; c'est ce qui arrive tout spécialement à la grotte d'azur de l'île de Capri, dans le golfe de Naples. Dans cet endroit, l'eau de la mer est tellement limpide, qu'elle permet de distinguer les plus petits objets sur son fond, à plusieurs centaines de pieds de profondeur. Comme l'entrée de cette grotte n'a que quelques pieds de hauteur et qu'elle est coupée dans un rocher à pic qui surplombe la mer, il faut donc que toute la lumière qui éclaire cette grotte ait passé au travers d'une couche d'eau limpide qui a bien certainement plusieurs cents pieds de profondeur, et à laquelle elle emprunte la belle couleur bleue qu'elle communique à la voûte et à tous les objets qui s'y rencontrent.

On trouve un fait de cette nature dans les glaciers de l'Islande et de la Suisse, où il prouve que l'eau ne perd pas sa couleur primitive en passant à l'état solide. Ainsi, par exemple, on peut déjà distinguer, à plusieurs milles de distance sur les flancs en pente douce des Jœküll, à leur couleur bleue, le point où les glaciers se séparent des gigantesques champs de neige qui s'élèvent jusqu'au sommet de ces montagnes. La glace de ces glaciers est d'une pureté et d'une transparence telles, qu'elle ne présente souvent, sur d'assez grandes masses, pas une bulle d'air ou un autre corps étranger. Ses immenses crevasses et ses gigantesques voûtes offrent, suivant l'épaisseur des couches de glace que traverse la lumière, toutes les nuances de bleu, depuis l'indigo le plus foncé jusqu'à l'azur le plus clair.

S'il est permis de croire que l'eau conserve sa teinte bleue à l'état de vapeur aussi bien que sous la forme liquide et solide, on pourrait bien lui attribuer la couleur bleue de l'atmosphère quand elle est sereine et riche en vapeur d'eau. En tenant compte de toutes ces observations, on arrive à la conviction que la couleur bleue de l'eau lui est propre, et qu'elle ne l'emprunte à aucun autre corps. Ce fait admis, il

est facile d'expliquer la teinte vert-clair de l'eau si limpide des sources siliceuses de l'Islande, où elle est plus prononcée encore que dans les lacs de la Suisse. En effet, comme les incrustations siliceuses des bords des bassins sont légèrement teintes en jaune par des traces d'oxyde ferrique, elles communiquent à l'eau une couleur verte, en mêlant leur teinte jaune à sa couleur bleue. La couleur verte des eaux des lacs de la Suisse vient aussi du léger dépôt ferrugineux qu'on rencontre sur les roches de leur fond, et qui se forme par leur lente décomposition superficielle. Il est clair, d'autre part, que comme la teinte bleue de l'eau devient de plus en plus foncée à mesure que l'épaisseur de ce liquide augmente, elle peut diminuer beaucoup et même effacer totalement la teinte verte que lui imprimait la couleur du fond. C'est ce qu'on observe d'une manière frappante à la grotte Verte, sur la côte de Capri. Comme l'eau n'est pas profonde dans cet endroit, et que le rocher sur lequel elle coule et qui forme aussi les parois de la grotte, est en calcaire jaune, l'eau semble verte, tandis que cette couleur disparaît dans la grotte d'azur, en face de l'énorme couche d'eau que traverse la lumière, et cela quoique le calcaire qui forme la grotte d'azur possède la même couleur que celui de la grotte Verte, et que l'eau soit tout aussi limpide sous l'une que sous l'autre.

Nous avons vu plus haut que chaque source siliceuse à température élevée réunit toutes les conditions nécessaires à la formation des geysirs. Pour éclairer, dans toutes ses parties, l'ensemble de ces phénomènes, il nous reste à faire connaître l'origine et le mode de formation des sources siliceuses alcalines qui produisent les tufs siliceux. Nous prendrons comme type des eaux de cette espèce, celle du Grand-Geysir, dont la composition se rapproche beaucoup de celle de toutes les autres sources siliceuses de l'Islande.

L'analyse de cette eau a été faite dans mon laboratoire, par M. le Dr Sandberger, et sur un échantillon que je

puisai au commencement de juillet 1846 dans le bassin du Geysir, immédiatement après une éruption. Je ne rapporterai ici que l'analyse, parce que M. le Dr Sandberger compte en publier bientôt le détail, et je la mettrai en parallèle avec celle qu'en a faite tout récemment M. Damour, sur un échantillon puisé en même temps que le mien.

	Sandberger.	Damour.
Acide silicique	0,5097	0,5190
Carbonate sodique	0,1939	0,2567
» ammonique (1)	0,0083	0,0000
Sulfate sodique	0,1070	0,1342
» potassique	0,0475	0,0180
» magnésique	0,0042	0,0091
Chlorure sodique	0,2521	0,2379
Sulfure sodique	0,0088	0,0088
Acide carbonique	0,0557	0,0468
Eau		98,7695
		1000,0000

Dans une Lettre que j'écrivis le 3 novembre 1846, à Berzelius, et dont les journaux ont publié un extrait, je m'exprimais de la manière suivante, sur la formation des thermes de l'Islande :

« Lorsqu'on étudie sur place ces phénomènes créniques, on arrive bien vite à la conviction que l'action chimique qui caractérise le théâtre de ces grandioses phénomènes doit avoir agi aussi dans la formation des roches anciennes. Nous savons déjà qu'aucune des roches qui forment l'île ne résiste à l'action de l'eau bouillante. Partout où l'eau agit sur elles, tant à l'état liquide que sous forme de vapeur, on

(1) On a déterminé l'ammoniaque en chauffant l'eau avec de la chaux vive récemment calcinée et en recevant ses vapeurs dans du chloride hydrique débarrassé de l'ammoniaque qu'il pouvait renfermer par sa distillation avec du chlorure platinique. L'eau employée à cette analyse se trouvait dans une fiole dont le col avait été fondu au chalumeau.

les voit se décomposer en produits correspondants à la composition, et qui, sous l'influence de causes secondaires, donnent naissance à toute la série de produits variés qu'on rencontre dans les cratères de l'Hékla et du Krafla, ainsi que dans le voisinage des geysirs et des différents suffioni. Cette action est constamment la même; que l'eau traverse le tuf palagonitique qui est la roche la plus ancienne de l'île, le phonolite et le trachyte qui sont venus ensuite, le vieux trapp dont les filons ont jailli après la formation de la phonolite, d'où ils se sont répandus en couches puissantes dans le tuf, ou bien qu'elle attaque les basaltes qui sont venus ensuite, ou même les laves les plus récentes.

» Sous l'influence de l'eau, les silicates formant le sol d'où jaillissent les sources, se divisent en silicates acides et basiques. Les premiers se dissolvent dans l'eau, tandis que les seconds restent sous forme d'argile insoluble, dont il est facile de reconnaître l'origine, surtout sur la limite de l'action fumarolique, parce qu'elle retient des débris de la roche qui lui a donné naissance. Ces dépôts d'argile dus à une action secondaire, sont d'autant plus étendus et puissants, que les sources sont plus abondantes et la température du sol qui s'élève à une certaine profondeur, quelquefois au-dessus de 100 degrés centigrades, plus élevée. Les silicates solubles nés de cette action sont entraînés par l'eau des sources à la surface du sol, où ils produisent, par l'évaporation spontanée, ainsi que cela arrive autour des geysirs, des dépôts de tuf.

» Les deux gaz qui accompagnent essentiellement les sources d'eau bouillante et de vapeur, sont le sulfide hydrique et l'acide sulfureux, ainsi que le soufre; ils donnent un nouveau caractère aux sources de cette espèce et produisent toute une nouvelle série de décompositions secondaires. »

Dès lors, M. Damour a fait connaître, dans le dernier cahier paru des *Annales de Chimie et de Physique* pour 1847, une remarquable observation, ensuite de laquelle la

mésolyte calcinée se dissout en partie dans l'eau bouillante en lui cédant du silicate sodique. Le fait confirme l'idée que j'avais émise d'une façon générale dans ma Lettre à Berzelius, et que je compte développer dans une prochaine publication.

La palagonite occupe le premier rang parmi toutes les roches soumises à cette décomposition. Les rapports géologiques qu'a le Grand-Geysir, qui est la plus importante source siliceuse de l'Islande, avec la paroi de phonolite trachytique, au pied de laquelle il jaillit, semblent indiquer, il est vrai, ainsi que le suppose aussi M. Damour, que cette roche prend essentiellement part à la formation des incrustations siliciques. Nous pensons cependant que c'est le tuf palagonitique qui prend la plus grande part à la formation des geysirs, tant parce qu'on trouve au nord-ouest de l'Hékla, au pied du Randakamla, des sources semblables qui ont les mêmes rapports avec la phonolite et qui sont cependant assez pauvres en tuf siliceux, qu'à cause de la nature des décompositions secondaires que subit le sol palagonitique.

Afin d'appuyer cette manière de voir, nous allons étudier les altérations que subit la substance palagonitique sous l'influence de l'eau chaude, et des acides sulfureux et sulfide hydrique. Quand on chauffe pendant quelques heures entre 100 et 106 degrés centigrades de la palagonite en poudre, avec de l'eau dans une fiole de verre fort dont le bouchon est fixé avec un fil de fer, celle-ci dissout de l'acide silicique avec de la potasse et de la soude. 1000 grammes d'eau contenaient, après une digestion prolongée pendant douze heures, ces substances associées de la manière suivante :

Acide silicique.	gr 0,03716
Oxyde sodique.	0,00824
» potassique.	0,00162
	0,04702

Quand on a fait agir sur ce minéral une solution d'acide carbonique, on en voit tous les éléments se dissoudre sous forme de bicarbonates, à part les oxydes aluminique et ferrique. 1 000 grammes d'eau contenaient, après quatre heures de digestion, les substances suivantes :

	gr
Acide silicique.............	0,09544
Bicarbonate calcique.........	0,16893
» magnésique......	0,05333
» sodique.........	0,06299
» potassique.......	0,00189
	0,38258

En chauffant de la même manière de la palagonite en poudre avec une solution saturée de sulfide hydrique, il se forme du sulfure ferreux et une liqueur contenant dans 1 000 grammes :

	gr
Acide silicique..............	0,1175
Sulfhydrate calcique..........	0,2748
» magnésique.......	0,0727
» sodique..........	0,0438
» potassique........	0,0410
	0,5498

On voit, par le rapport de ces sels entre eux et avec l'acide silicique, que les éléments de la palagonite se dissolvent autrement en présence de l'eau que sous l'influence de l'acide carbonique, et sous celle du sulfide hydrique. Nous avons vu précédemment qu'à part le peu d'acide silicique, ce fossile se dissout totalement dans le chloride hydrique ou l'acide sulfureux. Comme ce gaz ne se rencontre qu'en fort petite quantité dans les eaux siliciques alcalines, elles offrent des caractères tout différents de celles des suffioni. Il est évident, en effet, que la composition de l'eau, de même aussi que la nature des dépôts argileux nés de cette action, doivent dépendre de la plus ou moins grande résis-

tance que les divers éléments de la palagonite offrent à l'action des acides volcaniques les plus faibles, savoir : de l'eau, de l'acide carbonique et du sulfide hydrique. Nous nous voyons à regret forcé de renvoyer à un prochain travail l'étude des rapports existant entre la composition de l'argile du geysir et celle de son eau, parce que pour arriver à des conclusions sûres, il faut d'abord connaître les produits définitifs de l'action de l'eau, de l'acide carbonique et du sulfide hydrique. Je puis d'ailleurs me passer ici de ce travail, puisque ce que nous savons déjà du genre de décomposition que subit la palagonite, suffit pour expliquer l'origine des sources siliceuses alcalines, ainsi que toute la série de phénomènes que présentent les geysirs dans les diverses phases de leur développement.

Quand les silicates alcalins, enlevés à la palagonite par l'eau chaude, entrent en contact avec les acides carbonique, chloride hydrique et sulfurique, ce dernier formé par l'oxydation de l'acide sulfureux, aux dépens de l'oxyde ferrique de la palagonite, les alcalis se changent en carbonates, chlorures et sulfates, tandis que l'acide silicique reste en dissolution dans l'eau chargée de carbonates alcalins, et se dépose partiellement ensuite à mesure qu'elle s'évapore, sous forme de tuf silicique, ainsi que l'a fort bien observé Black, en 1792.

L'acide carbonique n'agit pas seulement sur les alcalis dissous dans l'eau, il attaque aussi la masse palagonitique elle-même en mettant en liberté, ainsi que le prouve la seconde analyse, aussi des bicarbonates de chaux et de magnésie. S'il ne se trouve que des traces de chaux dans les eaux du geysir, cela vient tant de ce que le bicarbonate calcique se décompose, sous l'influence de l'eau bouillante, en acide carbonique libre et carbonate simple insoluble, que parce qu'en présence des silicates alcalins, il se décompose et produit du silicate calcique insoluble et des carbonates alcalins solubles dans l'eau. Comme, en échange, le

bicarbonate magnésique échappe en partie à ces actions-là, lorsqu'il se trouve en dissolution étendue, on doit en percevoir des traces dans l'eau du geysir, ainsi que cela a effectivement lieu.

L'acide carbonique exerce une action analogue sur les produits que forme le sulfide hydrique en agissant sur la palagonite, et qui, comme nous l'avons démontré plus haut, donnent la clef de la formation des pyrites, dans l'argile des geysirs et des fumaroles. Le sulfide hydrique, qui ne manque jamais dans les terrains créniques des geysirs, se dégage au moment même où la précipitation totale du carbonate calcique et partielle du carbonate magnésique a lieu. Le produit final de toutes ces actions est, derechef, de l'acide silicique et des carbonates alcalins en dissolution dans l'eau, et auxquels s'associent, quand l'acide carbonique n'est pas en trop grand excès, aussi des sulfures alcalins qu'on rencontre toujours dans les sources siliceuses. Ces considérations expliquent d'elles-mêmes l'origine des tufs siliciques.

Le rapport de la potasse à la soude est tout autre dans l'eau des geysirs que dans la palagonite; on y trouve presque toujours beaucoup moins de potasse que dans ce minéral. Quoique, dans les expériences que nous avons rapportées plus haut, la quantité de palagonite employée ait été bien petite et la durée de l'expérience bien courte pour pouvoir en déduire des conclusions assurées, relativement à l'affinité des bases pour l'acide silicique, nous pensons pouvoir cependant admettre que l'eau pure ou chargée d'acide carbonique enlève à la palagonite beaucoup plus de soude que de potasse. Bien plus, l'acide carbonique en dégage la soude dans une proportion plus considérable encore que celle où on la rencontre vis-à-vis de la potasse, dans les eaux du geysir. Ce fait explique le rapport de ces alcalis dans les eaux des geysirs, où ils sont amenés par l'action simultanée des trois gaz volcaniques.

J'ai dit précédemment que toutes les roches de l'Islande subissaient, sous l'influence de l'eau et des gaz carboniques, la même décomposition, quoique plus lentement que la palagonite. C'est ce dont il est facile de se convaincre en voyant que les débris de ces diverses roches, enfermés dans le tuf palagonitique, sont tous, quoique lentement, attaqués par l'action fumarolique. De là vient le rapport étroit qui existe entre la puissance des couches d'argile nées de la décomposition de la palagonite et l'abondance des tufs siliceux qui ont pris naissance en même temps qu'elle. Cette observation nous amène à conclure que c'est donc essentiellement à la palagonite qu'il faut attribuer les caractères spéciaux des phénomènes créniques de l'Islande. Je crois même pouvoir poser en fait que l'existence des geysirs et des sources siliceuses dépend de la présence de la palagonite ou des formations de cette espèce, bien entendu quand toutes les autres conditions nécessaires à leur formation les accompagnent.

Qu'on me permette de terminer ces considérations par l'exposé de quelques idées tirées de ma Lettre à Berzelius, et que je développerai dans un travail complet sur le même sujet.

Quand on étudie l'action des fumaroles en Islande, où elle est si active dans les crevasses qui mettent en rapport le foyer souterrain des actions volcaniques avec l'atmosphère, on est amené insensiblement à se croire sur le théâtre des grandes catastrophes volcaniques qui ont précédé l'état actuel du sol. Pour le démontrer, je vais rapporter quelques observations. Sur tous les points où le trachyte et le vieux trapp traversent le tuf, et plus encore, sur ceux où le vieux trapp coupe le trachyte, la roche traversée se montre frittée et fondue en une épaisseur souvent de plusieurs pieds, et transformée en une masse qui a tout l'aspect de l'obsidienne ou du pechstein. En poursuivant les lits horizontaux déversés par ces filons sur le tuf, on trouve que sur

tous les points où ils entrent en contact, le tuf ne présente pas trace de fusion, ni même d'une action pyrogénique. Il est bien surprenant que ce tuf, qui est, en majeure partie, formé par un silicate très-fusible et riche en eau, ait pu être en contact avec ces vastes nappes de trapp en pleine fusion, sans perdre ni ses caractères géologiques ni son eau. Mais ce qui est plus étonnant encore, c'est de trouver les innombrables cavités des amygdaloïdes qui alternent avec le tuf et le trapp, quelquefois totalement remplies de quartz, calcédoine, spath d'Islande, zéolithes ou autres silicates hydratés.

Il faut donc que toutes ces combinaisons hydratées, qui s'étaient formées dans des roches d'origine plutonique, aient résisté, sans se décomposer, à l'action du trapp en fusion, qui les entourait de toutes parts. On s'explique cette apparente contradiction, en examinant ce qui se passe encore actuellement dans les fumaroles. Le tuf étant une des roches les plus poreuses, devait contenir beaucoup d'eau qui, sans doute, remplissait toutes ses cavités au moment où a eu lieu le soulèvement du trapp, et c'est à ce liquide seul qu'il faut attribuer la possibilité des phénomènes, si extraordinaires en apparence, dont nous venons de parler. Partout où le trapp en fusion ne tombait que sur une petite étendue, la couche de tuf a dû se fondre lorsque le refroidissement produit par l'évaporation de son eau n'a pas été assez considérable pour contre-balancer l'action du feu. Mais, sur tous les points où, par contre, la roche en fusion s'est étendue en larges nappes à la surface du tuf, le dégagement de la vapeur d'eau a dû mettre facilement un terme à son action pyrogénique, tant à cause de la grande chaleur spécifique de l'eau, que de la chaleur latente, tout aussi considérable de sa vapeur, qui l'ont empêché d'agir sur le tuf placé autour d'elle. En conséquence, l'action pyrogénique des filons de trapp est d'autant plus forte et plus étendue, que les épanchements qu'ils ont produits sont plus con-

sidérables relativement au tuf qu'ils traversent. Si cette hypothèse est fondée, il est clair qu'on doit retrouver dans les masses de tuf et de trapp les traces de l'action fumarolique produite par l'énorme dégagement des vapeurs nées de leur contact. C'est aussi ce qui arrive. Il suffit, pour s'en convaincre, d'étudier les amygdaloïdes, si riches en silicates hydratés, qui alternent avec le tuf et le trapp; car elles offrent souvent tous les caractères qui se développent actuellement encore sous l'influence des sources bouillantes et des suffioni de l'Islande. On reconnaît dans ces puissantes amygdaloïdes, qui offrent au minéralogiste tant de minéraux intéressants, tous les produits nés d'une métamorphose de la roche primitive au contact du trapp avec le tuf. Ces amygdaloïdes sont quelquefois formées de cette même argile, riche en acide silicique ou en oxyde ferrique, qui prend encore actuellement naissance sous l'influence des fumaroles, et s'étendent dans les couches intactes de ces deux roches, en présentant les caractères d'une foule d'altérations variées. Il est facile de poursuivre dans la roche décomposée la plupart des produits essentiels et accessoires qui s'y trouvaient auparavant. On y rencontre presque toujours des pyrites, des calcédoines et des opales, ces minéraux si caractéristiques des roches nées de l'action des fumaroles; en un mot, tout conduit à admettre qu'il faut attribuer cette extraordinaire pénétration des roches neptuniques et plutoniques à une gigantesque action fumarolique survenue après la grande éruption, et qui a changé les roches primitives en amygdaloïdes argileuses, en partageant les parties constituantes en silicates solubles et insolubles, comme cela arrive encore actuellement en Islande. Les vapeurs et les gaz qui traversaient cette argile plastique ont dû y former ces cavités dans lesquelles on rencontre les produits cristallisés des silicates solubles qui les pénètrent, et qui ont pris naissance en même temps qu'elles. J'ignore encore si je pourrai découvrir les conditions dans lesquelles

se forment ces différents produits, en soumettant directement les substances que j'ai encore à ma disposition, à des actions analogues à celles que j'ai pu observer dans les lieux où ils ont pris naissance. Quand on attribue à l'action des fumaroles la disposition si extraordinaire des couches de spath d'Islande, sur laquelle M. Descloizeaux vient de publier un admirable travail, elle devient facile à expliquer. En partant du même point de vue, il est tout aussi aisé de se rendre compte de la présence des infusoires pétrifiés qu'on a tout récemment découverts dans la croûte extérieure des roches volcaniques décomposées. La surface de ces roches, transformée d'abord, par l'action des fumaroles, en argile, en s'infiltrant plus tard d'une dissolution de silicates solubles qui l'a de nouveau durcie, offrait toutes les conditions nécessaires à la pétrification de ces petits êtres organisés.

NOUVELLES RECHERCHES

Sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène rotatoire moléculaire;

Par M. L. PASTEUR.

PREMIÈRE PARTIE.

§ 1. — Production forcée de l'hémiédrie non superposable dans les substances actives sur la lumière polarisée, qui n'offrent pas habituellement ce caractère.

Dans la première partie du travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, je reviens encore, mais cette fois à un nouveau point de vue, sur la corrélation de l'hémiédrie et du phénomène rotatoire moléculaire. J'ai fait voir, par mes recherches antérieures, que dans la pluralité des cas

les formes cristallines des substances actives sur la lumière polarisée possèdent l'hémiédrie non superposable. Cependant, j'ai rencontré un certain nombre de substances actives qui se présentent toujours avec des formes cristallines homoédriques. La corrélation des deux phénomènes souffre-t-elle donc des exceptions, et l'hémiédrie n'accompagne-t-elle pas, d'une manière constante, le phénomène rotatoire (1)?

Afin de résoudre ces questions, il faut d'abord rechercher si l'absence de l'hémiédrie, dans des substances actives, n'est pas un accident provoqué par les conditions de la cristallisation, et si cette propriété n'est pas seulement cachée, quoique toujours possible. Ce ne peut être l'objet d'aucun doute que la structure d'un cristal soit très-souvent ce qu'exige le caractère hémiédrique non superposable, bien qu'aucune disposition physique extérieure n'accuse cette constitution moléculaire interne. Ainsi les formes cristallines des tartrates droits et gauches ne diffèrent que par la position des facettes hémiédriques. Or, il est certains tartrates qui, dans les circonstances ordinaires, ne portent jamais de pareilles facettes. Dans ce cas, il y a *identité parfaite et absolue* entre les formes cristallines des deux tartrates droit et gauche. N'est-il pas incontestable néanmoins que l'hémiédrie, quoique absente, est possible et que la structure physique des deux espèces de cristaux est complétement différente?

D'ailleurs, on doit regarder l'ensemble des faces hémié-

(1) En donnant toutefois ici à cette expression d'hémiédrie son acception la plus générale et désignant par là une structure cristalline spéciale que l'on peut se représenter plus ou moins exactement en partant du caractère géométrique qui ordinairement nous sert à en reconnaître l'existence. Je préviens cependant que, pour abréger le discours et me conformer à l'usage, j'emploierai souvent dans ce Mémoire le mot *hémiédrie,* comme je l'ai fait dans mes recherches antérieures, pour exprimer seulement la manifestation géométrique de la structure cristalline hémiédrique.

driques d'un cristal comme l'une des nombreuses formes secondaires que peut toujours revêtir une substance quelle qu'elle soit; et l'on sait très-bien que c'est par suite des circonstances de la cristallisation que le corps affecte de préférence telle ou telle forme dérivée parmi celles qu'il est susceptible de prendre. Cette manière de considérer les formes hémiédriques est d'accord avec l'ensemble des notions que l'on peut déduire de l'étude des espèces minérales connues qui nous présentent de pareilles formes. Une espèce minérale qui a manifestement et toujours une structure cristalline hémiédrique, est bien loin de l'accuser constamment par la symétrie de ses modifications. Il faut qu'elle se soit constituée sous l'influence de circonstances particulières pour qu'elle porte les faces hémiédriques proprement dites, tout comme il faut des conditions spéciales pour qu'une substance qui appartient au système cubique se présente sous la forme d'un cube ou d'un octaèdre, ou de toute autre forme secondaire dérivée du cube.

J'ai donc pensé que, dans les cas où la structure cristalline propre aux substances actives sur la lumière polarisée ne serait pas visiblement et géométriquement accusée, il suffirait de modifier les conditions de sa cristallisation pour faire apparaître forcément, et d'une manière constante, les facettes hémiédriques. J'ai, en effet, réussi dans tous les cas que j'ai soumis à l'expérience. Aussi bien ai-je dû me borner, dans ces essais, à des substances qui, par leur facile cristallisation, la beauté de leurs formes et leur prix peu élevé, se prêtaient commodément à ce genre d'expériences; persuadé d'ailleurs qu'il suffirait d'établir le fait dans quelques cas pris au hasard pour qu'il fût permis de le regarder comme général.

Bimalate de chaux (fig. 1 et 2, Pl. II).

Le bimalate de chaux est un très-beau sel, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, qui cristallise facilement en

cristaux volumineux. Lorsqu'il se forme dans l'eau pure, il n'est jamais hémiédrique. Mais si on le fait cristalliser dans l'acide nitrique, les facettes hémiédriques se montrent sur tous les cristaux, ainsi que le représentent les *fig.* 1 et 2.

La forme du bimalate de chaux dérive d'un prisme droit à base rhombe. Les cristaux déposés dans l'acide nitrique faible ont la forme *fig.* 2. Les faces *h* sont les faces hémiédriques, au nombre de quatre. Elles conduisent, par leur prolongement, à un tétraèdre irrégulier. En général, le prisme est allongé dans le sens qu'indique la *fig.* 2; les faces P, L, R sont beaucoup plus longues que larges, et les faces *h* sont peu développées. Mais pour une certaine concentration de l'acide, les cristaux, par suite du développement des faces hémiédriques, prennent un tout autre aspect et sont représentées *fig.* 1. On voit que les faces P, L, R sont devenues très-étroites, bien plus hautes que larges, et même elles disparaissent quelquefois complétement. Le tétraèdre {*h*} devient alors la forme dominante du cristal.

Voici les angles mesurés et calculés et la notation des faces, en prenant pour forme primitive la forme hémiédrique :

	Angles mesurés.		*Angles calculés.*
	$h : R = 140°.56'$		»
	$h : M = 135.26$		»
	$P : N = 136.33$		
Par diff.	$N : N = 93.\ 6$		$N : N' = 93°.\ 2'$
	$M : M$ par der. $= 124$ à $\frac{1}{2}$ près.		$M : M = 124.24$
	$N : M = 161.33$		$N : M = 161.27$
	$P : L = 133.30$		$P : L = 133.26$
Par diff.	$L : L' = 93.26$	Par differ.	$L : L' = 93.\ 8$
	$R : L = 162.\ 0$		$R : L = 161.54$
			$R : R' = 129.20$

Paramètres.

$a = 1$ $b = 1,89667$ $c = 0,897902$

Notation des faces.

$h = (111)$
$R = (011)$
$M = (110)$
$P = (010)$
$L = (021)$
$N = (120)$

Considérons l'octaèdre dont le tétraèdre $\{h\}$ est la forme hémiédrique. Ses angles sont :

$$(111) : (\bar{1}11) = 101^{\circ}.52'$$
$$(111) : (11\bar{1}) = 90.52$$
$$(111) : (1\bar{1}1) = 141.16$$

Les angles du tétraèdre $\{h\}$, *fig.* 3, sont :

$$(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 89^{\circ}.\ 8'$$
$$(111) : (\bar{1}1\bar{1}) = 38.44$$
$$(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 78.\ 8 \ (*)$$

Bimalate d'ammoniaque.

Le bimalate d'ammoniaque préparé avec l'acide malique ordinaire n'est jamais hémiédrique s'il a cristallisé dans l'eau pure. J'ai étudié pendant bien longtemps cette substance avant de pouvoir y faire apparaître à volonté et d'une manière constante les facettes hémiédriques que déjà j'avais remarquées sur quelques cristaux de bimalate dont l'acide provenait de l'asparagine, mais qui ne se montrait

(*) On pourrait demander si la cristallisation du bimalate de chaux inactif dans l'acide nitrique offre quelque particularité. Il y a deux bimalates de chaux inactifs renfermant des quantités d'eau de cristallisation différentes, et qui peuvent se former tous deux soit dans l'eau pure, soit dans l'acide nitrique faible. L'un de ces bimalates a exactement la même composition, la même forme cristalline que le bimalate actif; seulement les faces hémiédriques h n'existent jamais, quel que soit le mode de cristallisation.

jamais dans le bimalate préparé avec l'acide du sorbier, des pommes, des raisins et du tabac. Je suis enfin parvenu à produire forcément l'hémiédrie dans ce beau sel, plus remarquable encore que le bimalate de chaux, par la facilité avec laquelle il cristallise, la netteté et la limpidité de ses cristaux.

Je sursature l'acide malique ou le bimalate d'ammoniaque ordinaire par l'ammoniaque; puis j'évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte brune par l'effet d'un commencement de décomposition. Pendant cette opération, le sel perd beaucoup d'ammoniaque, redevient sel acide, et il se développe en petite quantité divers produits. La masse fondue, refroidie, est reprise par l'eau et mise à cristalliser. Elle fournit d'abord une cristallisation grenue, mamelonnée, souillée par une eau mère visqueuse colorée. Cette eau mère est enlevée en comprimant les cristaux entre des doubles de papier. La masse cristalline, grenue, presque incolore, que l'on obtient alors, donne facilement une nouvelle cristallisation assez nette de bimalate d'ammoniaque encore impur, mais dont tous les cristaux sont déjà visiblement hémiédriques. Une autre cristallisation les donne purs, très-limpides, et encore tous hémiédriques. Mais, par de nouvelles cristallisations, on rend le bimalate parfaitement homoèdre, ce qui prouve que très-probablement les cristaux ne sont hémiédriques qu'autant que l'eau mère, au sein de laquelle ils prennent naissance, renferme quelque produit étranger. Ce qui prouve encore que le caractère hémiédrique n'est pas dû à quelque modification éprouvée par le sel quand on le chauffe, c'est que, si l'on ajoute du bimalate d'ammoniaque ordinaire non hémiédrique à du bimalate qui a été chauffé, on rend hémiédrique le bimalate ajouté, c'est-à-dire que le poids total de la cristallisation hémiédrique est supérieur au poids de bimalate qui a été chauffé. Cependant, j'ai remarqué que quelquefois une cristallisation hémiédrique qui ne paraît nulle-

ment souillée de produits étrangers redonne une nouvelle cristallisation, qui est encore hémiédrique.

Quant à la forme cristalline et aux angles des faces du bimalate hémiédrique, ils sont les mêmes que pour le bimalate ordinaire.

Je crois utile de noter encore ici quelques particularités dignes d'intérêt que présente le bimalate d'ammoniaque hémiédrique obtenu dans les circonstances que je viens de rapporter. Lorsque le bimalate se forme dans une eau mère presque pure, par exemple à la troisième ou quatrième cristallisation depuis qu'il a été chauffé, il est en cristaux nets, limpides, qui ont la forme *fig.* 1; c'est-à-dire qu'ils ressemblent beaucoup, pour le nombre et la disposition des faces, à ceux du bimalate de chaux. Les angles seuls sont différents (1). Les faces *h* sont les faces hémiédriques, placées comme dans le bimalate de chaux. J'ai pu étudier plusieurs cristaux complets où l'on voyait très-nettement que les faces *h* étaient des faces tétraédriques. D'après la figure, ces cristaux purs offrent donc, outre les faces hémiédriques, les faces des deux biseaux que l'on rencontre en général dans le bimalate d'ammoniaque ordinaire. Mais dans les premières cristallisations, les faces *h* existent seules aux extrémités du cristal. Elles ont fait disparaître, par leur développement, le système des faces L et R. De plus, elles sont toujours très-courbes. Aussi n'est-ce que par une étude attentive du clivage et des angles des pans du prisme, que l'on arrive à se convaincre de l'identité de forme de ce bimalate avec le bimalate ordinaire. Les cristaux ont souvent alors les formes très-simples *fig.* 4, 5 et 6.

J'ai pu reconnaître sur quelques cristaux, que la courbure des faces provenait presque certainement de l'existence

(1) Il faut aussi noter que l'arête d'intersection des faces *h* et L dans le bimalate d'ammoniaque est située dans le plan vertical qui passe par la grande diagonale de la base du prisme MM', tandis que dans la *fig.* 1, qui est, à proprement parler, la représentation du bimalate de chaux, c'est l'arête d'intersection de *h* avec R qui est située dans ce plan.

de deux faces voisines, faisant entre elles un angle très-obtus. En effet, dans ces cristaux l'arête d'intersection de *h* et de M est visiblement formée de deux lignes courbes se coupant sous un angle très-obtus, comme l'indique la *fig.* 6. J'ai déjà fait remarquer, dans des recherches antérieures, qu'en général la courbure des faces dans les cristaux était produite lorsque des faces faisaient entre elles un angle dièdre très-obtus.

La courbure des faces hémiédriques diminue avec le nombre des cristallisations.

Enfin, une particularité curieuse, mais dont on ne voit pas l'explication actuellement, c'est que dans les premières cristallisations, c'est seulement l'arête d'intersection de *h* avec M en avant qui tombe à droite, comme l'indiquent les figures. L'arête d'intersection de *h'* sur M' par derrière, est à peu près horizontale sur presque tous les cristaux. Mais dans la troisième ou quatrième cristallisation, bien qu'il y ait encore souvent une légère courbure des faces *h*, leurs arêtes d'intersection avec les pans sont horizontales de chaque côté du cristal.

Voici les angles et la notation des faces du bimalate d'ammoniaque en prenant pour forme primitive le tétraèdre $\{h\}$:

Angles mesurés.	*Angles calculés.*
P : M = 125°48'	»
R : R' = 137.35	»
L : L' = 104.36	L : L' = 104°22'
h : M = 142.54	*h* : M = 142.59

Paramètres.

$a = 1$ $b = 1{,}38653$ $c = 1{,}07606$

Notation des faces.

h = (111)
M = (110)
L = (011)
R = (012)
P = (010)

Les trois angles de l'octaèdre correspondant au tétraèdre $\{h\}$ sont :

$$(111) : (1\bar{1}1) = 99^\circ.16'$$
$$(111) : (11\bar{1}) = 105.58$$
$$(111) : (1\bar{1}1) = 124.18$$

Les angles du tétraèdre $\{h\}$ sont :

$$(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 74^\circ. 2'$$
$$(111) : (\bar{1}1\bar{1}) = 55.42$$
$$(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 80.44$$

Tartramide.

La tartramide est l'un des plus beaux produits de la chimie organique. Elle est due à l'ingénieuse méthode de préparation des éthers de M. Demondésir. On l'obtient très-facilement en grande quantité. Je décrirai plus loin sa forme cristalline et celle de la tartramide gauche.

Lorsque la tartramide cristallise dans l'eau pure, elle n'est presque jamais hémiédrique. Il est excessivement rare de trouver dans toute une cristallisation abondante, quelques cristaux portant les facettes tétraédriques *h*, *fig.* 12. Mais on fait apparaître l'hémiédrie sur la presque totalité des cristaux, en ajoutant à la liqueur, au moment où on la met à cristalliser, une petite quantité d'ammoniaque. La même chose a lieu pour la tartramide gauche.

Bitartrate d'ammoniaque.

Je m'occuperai d'abord, avant d'entrer dans aucun détail relatif à l'hémiédrie de ce sel, de l'étude générale de sa forme, qui est fort remarquable à divers titres, et qui montre combien des cristaux, identiques en réalité, peuvent paraître différents dans certains cas. On verra également par cette étude un exemple frappant d'un fait bien connu en minéralogie, et qui consiste en ce qu'une forme limite

prend très-souvent, par suite du nombre et de la disposition de ses modifications, l'aspect d'une forme propre au système voisin.

M. de la Provostaye a déjà décrit la forme du bitartrate d'ammoniaque, et j'ai reproduit, *fig.* 7, le dessin qu'il en a donné. M. de la Provostaye pense que cette forme appartient au système du prisme rectangulaire droit ; et en effet, par la symétrie des modifications, il semble qu'il en soit ainsi. Mais, en réalité, la forme dérive d'un prisme oblique. On peut tout de suite s'en assurer en mesurant sur un même cristal les angles $h : P$ et $k : P$, *fig.* 7. Ils diffèrent de plus de 1 degré.

J'ai reconnu l'obliquité du prisme en examinant des cristaux qui avaient pris naissance dans l'acide nitrique faible. Le bitartrate d'ammoniaque présente alors la forme *fig.* 8, et l'on trouve pour les angles de cette forme, si différente de l'autre en apparence :

$$k : P = k_1 : P = 117^\circ 6'$$
$$h : P = h_1 : P = 115.30$$
$$h : h_1 = 102^\circ 30'$$
$$k : k_1 = 103.\ 0$$

La forme du bitartrate dériverait donc alors d'un prisme oblique à base rhombe R, R, P avec les systèmes de modification h et k portant sur les arêtes de la base P. Or, si l'on compare les angles précédents avec ceux que l'on déduit du Mémoire de M. de la Provostaye, on voit que dans les *fig.* 7 et 8, les mêmes lettres désignent les mêmes faces ; et je me suis assuré par des mesures directes que dans la forme *fig.* 7, les deux angles $h : P$ et $k : P$ sont différents et égaux aux angles correspondants de la *fig.* 8. Seulement les deux formes ont des aspects très-différents, et les faces M de la *fig.* 7 n'existent pas dans la *fig.* 8, qui elle-même porte les faces R que l'on ne trouve pas *fig.* 7.

On voit, par ce qui précède, que le bitartrate d'ammo-

niaque cristallisé dans l'eau pure, quoique dérivant d'un prisme oblique, possède à un degré très-marqué la symétrie des modifications et l'allure d'une forme appartenant au prisme droit. Mais les détails dans lesquels je vais entrer sur l'hémiédrie de ce sel rendent l'observation précédente beaucoup plus curieuse.

Lorsque le bitartate d'ammoniaque se forme dans l'acide nitrique faible, toujours les huit faces h, h', k, k', etc., existent également développées, et rien n'annonce l'hémiédrie. La même chose a lieu *dans la plupart des cas* lorsque le sel cristallise dans l'eau pure. Cependant il arrive quelquefois, ou bien que quatre seulement des faces de l'octaèdre se développent plus que les autres, suivant une disposition tétraédrique, ou bien que les huit faces se réduisent réellement à quatre par la disparition complète des quatre autres. Ce cas est l'exception si le sel a pris naissance dans l'eau pure.

J'ai cherché le moyen de réduire toujours à quatre forcément les huit faces de l'octaèdre. On y parvient facilement en faisant cristalliser le bitartrate d'ammoniaque dans une eau mère très-chargée de bitartrate de soude. Il est inutile d'ajouter que le tétraèdre est toujours orienté de la même manière.

Cela posé, voici ce qu'offre de remarquable l'hémiédrie de ce sel considérée dans sa relation avec le système cristallin de la substance. Le prisme étant oblique, les huit faces octaédriques ne sont pas de la même espèce. Il y en a quatre d'une sorte et quatre d'une autre sorte; et, quand la forme devient hémiédrique, les quatre faces des tétraèdres sont deux à deux d'espèces différentes. En d'autres termes, l'hémiédrie est doublement accusée. Car la symétrie qui régit le système du prisme oblique à base rhombe exigerait seulement, pour la manifestation de l'hémiédrie non superposable, que deux faces du tétraèdre fussent développées. Le tétraèdre est toujours formé par les quatre faces deux à

deux identiques h, h' et k_1, k'_1. Or, il suffirait de l'existence de l'un ou de l'autre de ces couples de faces, pour qu'il y eût hémiédrie non superposable. Et ce qui prouve que les deux couples ne se développent simultanément que par le fait de la forme limite, c'est que, dans les cas où j'ai rencontré des substances actives cristallisées en prismes obliques, telles que l'acide tartrique, le sucre candi, qui ne sont pas des formes limites, l'hémiédrie non superposable était, en effet, accusée par deux faces seulement. Alors la forme hémiédrique n'est pas fermée.

Les faits de cette nature me paraissent remarquables, surtout au point de vue de l'étude des forces qui sont en jeu au moment de la cristallisation. Aussi crois-je utile d'entrer ici dans une digression du même genre sur le tartrate neutre de potasse et le tartrate double de potasse et d'ammoniaque. Cette nouvelle étude, étant relative à deux sels d'une beauté remarquable, confirmera en tous points celle que je viens de présenter sur le bitartrate d'ammoniaque, dont l'examen est beaucoup plus difficile.

Les deux sels que je viens de nommer, le tartrate neutre de potasse et le tartrate double de potasse et d'ammoniaque, sont isomorphes. On peut les obtenir tous deux en cristaux admirables par leur limpidité, leur netteté et leur volume. Tout l'artifice consiste, pour le tartrate neutre de potasse, à ajouter à la solution concentrée de la potasse caustique ou du carbonate de potasse; puis on l'abandonne à une évaporation lente et spontanée. Quant au tartrate double, il fournit immédiatement de très-beaux cristaux, volumineux, quand on le prépare en quantité un peu considérable. Ce sel s'effleurit à l'air en perdant de l'ammoniaque. Ses cristaux deviennent d'un blanc de lait, tout en conservant leur forme.

Le tartrate neutre de potasse est représenté *fig.* 9, et le tartrate double de potasse et d'ammoniaque, *fig.* 10. Ce sont des prismes obliques à base rectangle. P est la base,

M le pan antérieur. Ce qui caractérise ces prismes et les rapproche du bitartrate d'ammoniaque, c'est que l'obliquité du prisme est extrêmement faible. On a :

$$P : M = 89°.30'$$
$$P : b = 127.17$$
$$b : h = 112.35$$

Cela posé, voici les particularités de l'hémiédrie de ces deux sels. La forme dominante du tartrate double est constamment et pour tous les cristaux, un tétraèdre irrégulier formé par les quatre faces *h*, *h'* et *k*, *k'*, qui sont deux à deux d'espèces différentes. C'est exactement le même aspect, la même symétrie dans les modifications que si le prisme était droit. En effet, si P : M était égal à 90 degrés, les faces *b* et *n* donneraient par leur prolongement un prisme rhomboïdal droit. Or, dans tous les tartrates qui dérivent d'un tel prisme, l'hémiédrie est accusée par quatre faces tétraédriques portant sur les arêtes des bases du prisme. Ce sont les quatre faces *h*, *h'*, *k*, *k'*. Notons d'ailleurs que les arêtes d'intersection des faces *h* et *b*, *k* et *n* sont situées dans un plan vertical.

Nous retrouvons donc ici absolument comme dans le bitartrate d'ammoniaque une forme limite qui offre la symétrie des modifications du système voisin. Et ce qui prouve d'une manière péremptoire que l'un des couples seulement *hh'* ou *kk'* suffirait à la manifestation de l'hémiédrie non superposable, c'est que, dans le tartrate neutre de potasse, isomorphe avec le sel précédent, il n'existe que le couple de faces *hh'*, et l'autre extrémité présente une large face plane verticale, de manière que l'on croirait avoir affaire à une moitié de cristal. Si le couple *kk'* se développe, jamais les deux faces ne se rejoignent comme dans le tartrate double précédent. Elles sont à peine indiquées.

Je dois ajouter que souvent dans le tartrate neutre de potasse, le système des faces $k\,k'$ est développé *à droite* du cristal. Mais elles sont très-étroites, et toujours incomparablement moins larges que les faces h et h'. Elles n'existent pas dans le tartrate double.

Tartrate neutre d'ammoniaque.

La forme cristalline du tartrate neutre d'ammoniaque a été décrite par M. de la Provostaye. Je reproduis, *fig.* 11, le dessin qu'il en a donné. Tous les détails qui suivent seront seulement relatifs à l'hémiédrie de ce sel.

P est la base du prisme, M le pan antérieur. $P:M = 88°9'$. Le prisme est donc oblique. D'après la symétrie propre au système du prisme oblique à base rectangle, les quatre faces z et les quatre faces n devraient être respectivement identiques. J'ai examiné la forme de ce sel cristallisé dans l'eau pure, dans de l'eau ammoniacale, dans une eau chargée de bitartrate d'ammoniaque, et dans une liqueur arsénieuse obtenue en faisant bouillir le tartrate neutre d'ammoniaque avec l'acide arsénieux.

Les cristaux formés dans l'eau pure et dans l'eau chargée d'ammoniaque offrent la même hémiédrie. Les quatre faces $z\ z_1\ n\ n_1$ existent à droite dans tous les cristaux. Les faces $z'\ z'_1$ existent quelquefois à gauche, mais à peine développées. Jamais on ne rencontre les faces $n'\ n'_1$. Voilà un premier mode d'hémiédrie.

Si les cristaux se sont formés dans une eau chargée de bitartrate d'ammoniaque, presque tous portent à gauche deux nouvelles faces situées entre les faces q' et les faces P et faisant partie de la même zone que celles-ci. Or jamais, dans les conditions actuelles, ces nouvelles faces ne se présentent à droite. Leur existence suffirait pour accuser la structure hémiédrique du cristal. C'est seulement par deux faces analogues que l'hémiédrie non superposable est caractérisée dans le sucre candi.

Enfin, lorsque le sel se forme en présence du tartrate d'acide arsénieux, il ne porte aucune des faces $z' z'_1$ $n' n'_1$ à gauche. Cette extrémité du cristal est terminée par le biseau $q' q'$, mais avec cette particularité, que les deux faces de ce biseau sont courbes, ce qui n'arrive jamais lorsque le sel a cristallisé dans les autres dissolvants que j'ai cités. En outre, dans le cas actuel, la face P est toujours beaucoup plus large que la face M, circonstance très-rare dans les cristallisations ordinaires du tartrate neutre d'ammoniaque.

On voit donc toute l'influence du changement de dissolvant sur la manifestation de l'hémiédrie d'une substance active, et tout ce qu'il y a à espérer de ce genre d'études pour faire apparaître ce caractère quand il n'existe pas.

Le tartrate neutre d'ammoniaque n'est pas isomorphe avec le tartrate neutre de potasse. D'après les analyses de M. Dumas, ces deux sels diffèrent par leurs compositions chimiques :

$$T.2(KO)HO;$$
$$T.2(AzH^4O).$$

Cependant il existe entre leurs formes cristallines et leur mode d'hémiédrie, de grandes analogies qu'il est facile de reconnaître. On peut par exemple rapporter les deux formes à des paramètres dont les valeurs diffèrent très-peu.

Tartrate double de soude et de potasse; tartrate double de soude et d'ammoniaque.

Ces deux sels sont isomorphes. Le tartrate ammoniacal cristallisé dans l'eau pure est hémiédrique et ne porte jamais qu'à droite les faces qui accusent ce caractère. C'est par exception que l'on rencontre dans ce sel des cristaux où l'hémiédrie est tout à fait absente. Au contraire, son isomorphe, le sel Seignette ordinaire, ne porte que rarement des faces hémiédriques. Quand elles existent, elles sont tou-

jours à peine indiquées, quel que soit le volume des cristaux, excepté dans le cas où l'on fait cristalliser le sel dans le bitartrate de potasse ou dans le bitartrate d'ammoniaque. Mais ce qui est remarquable, c'est que ces faces hémiédriques se montrent indistinctement à droite et à gauche.

Le sel Seignette gauche présente exactement les mêmes particularités.

Je ne suis parvenu à développer à droite seulement les faces hémiédriques dans ces deux sels qu'en les faisant cristalliser dans une eau mère renfermant environ son poids de sel Seignette ammonique. Il est vrai que dans ce cas les deux sels se combinent équivalent à équivalent, et qu'en réalité le résultat n'est pas applicable au sel Seignette potassique pur.

Peut-être y a-t-il quelque relation accidentelle et mécanique entre les différences que nous offrent ces deux sels isomorphes quant à leur hémiédrie, et les différences d'élasticité et de double réfraction récemment étudiées dans ces mêmes substances par M. de Senarmont. D'après cette considération, il serait utile de rechercher quelle est la position du plan des axes optiques dans le tartrate neutre de potasse et le tartrate double de potasse et d'ammoniaque. Ces deux sels, quoique isomorphes, présentent aussi une légère différence dans leur caractère hémiédrique, ainsi que je l'ai expliqué tout à l'heure.

§ II. — Description de nouvelles formes cristallines hémiédriques.

Tartramide droite et tartramide gauche.

La forme cristalline de la tartramide droite est représentée *fig.* 12. Elle dérive d'un prisme droit à base rhombe. Les faces *h* sont les faces hémiédriques. La tartramide gauche, *fig.* 13, a exactement la même forme cristalline, le même éclat, la même facilité de cristallisation que la

tartramide droite. Seulement le tétraèdre qui accuse l'hémiédrie est inversement placé.

Les faces hémiédriques dans la tartramide droite sont extrêmement nettes et brillantes, ainsi que les faces du biseau. Au contraire, les faces des pans sont en général striées longitudinalement. Ces particularités se reproduisent avec une fidélité extraordinaire dans la tartramide gauche. D'autre part, la tartramide droite cristallisée dans l'eau pure ne porte pas de facettes hémiédriques. Il faut la faire cristalliser dans une eau un peu ammoniacale. La tartramide gauche présente encore exactement les mêmes phénomènes. Voici les angles et la notation des faces, en prenant pour forme primitive le tétraèdre $\{h\}$:

Angles mesurés.	*Angles calculés.*
$b : b' = 136°21'$	»
$h : b = 155.26$	»
$h : M = 122.0$	$h : M = 122°24'$
$N : M = 162.36$	$N : M = 162.41$ par diff.
$M : M' = 101.6$	$M : M' = 101.46$
$N : N' = 135.15$	$N : N' = 135.44$

Paramètres.

$a = 1$ $b = 0,813159$ $c = 0,400477$

Notation des faces.

$h = (111)$
$b = (101)$
$M = (110)$
$N = (120)$

Les angles de l'octaèdre qui correspond au tétraèdre $\{h\}$ sont :

$$(111) : (\bar{1}11) = 140°28'$$
$$(111) : (11\bar{1}) = 64.48$$
$$(111) : (1\bar{1}1) = 130.52$$

Les angles du tétraèdre $\{h\}$ sont :

$$(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 115^\circ.12'$$
$$(111) : (\bar{1}1\bar{1}) = 49.\ 8$$
$$(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 39.32$$

On rencontre quelquefois dans la tartramide droite et dans la tartramide gauche la face (011) également inclinée à droite et à gauche sur les deux faces du biseau, et qu'il ne faut pas confondre avec la face hémiédrique. Cette face fait un angle de 145° 30′ avec les faces du biseau.

Acide tartramique droit; acide tartramique gauche.

M. Demondésir obtient très-facilement le tartramate de chaux, et à son aide l'acide tartramique qui donne des cristaux d'une beauté remarquable. J'ai préparé l'acide droit et l'acide gauche, et je leur ai trouvé exactement la même forme cristalline avec les mêmes angles. Seulement l'hémiédrie est accusée par des tétraèdres inversement placés par rapport aux faces principales du cristal. La forme dérive d'un prisme droit à base rhombe, modifié sur les angles solides, *fig.* 14 et *fig.* 15. Les faces hémiédriques sont les faces *h* qui portent sur les arêtes de la base du prisme.

Angles et notations des faces en prenant pour forme primitive le prisme M, M.

	Angles mesurés.	*Angles calculés.*
M : M	= 107°.34′	107°.34′
b : *b*′	= 107.54	»
c : *c* par der.	= 53.25	»
h : M	= 157.36	157.54
h : *c*	= 148.11	

Paramètres.

$a = 1 \qquad b = 0,366084 \qquad c = 0,727876$

Notation des faces.

M = (210)
h = (211)
c = (011)
b = (201)

Angles du tétraèdre $\{h\}$:

$(211) : (\bar{2}\bar{1}1) = 44°.12'$
$(211) : (\bar{2}1\bar{1}) = 96.46$
$(211) : (2\bar{1}\bar{1}) = 66.24$

Nota. Si l'on calcule l'angle *h* : *c* d'après les données précédentes, on trouve 146° 48′, et la mesure directe donne 148° 11′. Cette différence qui, je pense, ne résulte ni d'une erreur de calcul, ni d'une erreur de mesure, doit surprendre. Le prisme, malgré son allure et la symétrie de ses modifications, est peut-être oblique. Il y aurait ici un exemple analogue à celui que nous avons étudié précédemment dans le bitartrate d'ammoniaque.

Valérianate de morphine.

Ce sel peut fournir de très-gros cristaux qui, tous sans exception, sont hémiédriques. Leur forme est représentée *fig.* 16. Elle dérive d'un prisme droit à base rhombe MN avec les modifications *m* et *g*. Les faces *h* sont les faces hémiédriques, toujours placées, comme l'indique la figure, par rapport aux faces principales du cristal. Bien que les cristaux soient fort beaux et volumineux, les faces, d'un aspect gras et butyreux, manquent de netteté. Le sel répand une forte odeur d'acide valérianique. Les mesures suivantes ne sont qu'approchées :

M	:	M par der.	= 100° environ.
h	:	*m*	= 148.28′
m	:	*m*	= 125.47
h	:	N	= 130° environ.

Les angles *h* : N et M : M ont été pris au goniomètre d'application. Les deux angles *h* : *m* et *m* : *m*, dont la mesure est assez bonne, suffisent pour déterminer le cristal.

Chlorhydrate de papavérine.

La papavérine est un nouvel alcali organique cristallisable, découvert dans l'opium par M. Merck fils, de Darmstadt. Le chlorhydrate de cette base cristallise très-bien. J'ai étudié des échantillons que m'avait remis M. Merck. M. H. Kopp a déjà donné la forme cristalline de ce sel, mais il n'a pas indiqué son caractère hémiédrique. La *fig.* 12 de la tartramide, en supprimant le prisme NN', peut servir à la représenter. Les faces hémiédriques sont toujours orientées, comme l'indique la figure, par rapport aux faces du prisme. Quelquefois les faces hémiédriques n'existent pas. Voici les angles donnés par M. H. Kopp :

M : M par der. = 80°. 0'
b : *b'* = 119.20

J'ai trouvé, à quelques minutes près, les mêmes angles, et en outre

h : *b* = 149° 15'

Tartrate neutre droit de cinchonine.

La préparation de ce sel est très-facile. J'y reviendrai dans la seconde partie de ce travail où je donnerai l'analyse de ce tartrate. Il dérive d'un prisme droit à base rhombe, avec biseau reposant sur les angles aigus du prisme. Les faces hémiédriques *h* portent sur les arêtes de la base (*fig.* 12 moins le prisme NN'). Les faces des pans sont striées longitudinalement. On a :

M : M' = 133°.20' env.
b : *b'* = 127.40
h : *b* = 151.13

L'arête d'intersection des faces h et b fait un angle obtus avec l'arête du biseau.

Malamide.

La malamide s'obtient très-facilement à l'aide de l'éther malamique ou de l'éther malique. Si l'on fait passer jusqu'à refus un courant de gaz ammoniac sec dans l'éther malique préparé suivant la méthode de M. Demondésir, le liquide s'échauffe en absorbant le gaz, et le lendemain il est pris en masse cristalline rayonnée. On laisse égoutter les cristaux sur un entonnoir et on les lave avec de l'éther ordinaire. C'est l'éther malamique pur. Ces cristaux, redissous dans l'alcool et traités de nouveau par un courant de gaz ammoniac, laissent déposer, après quelques jours de repos, des grains ronds mamelonnés de malamide pure.

On peut aussi et préférablement obtenir la malamide en ajoutant de l'alcool concentré à l'éther malique, faisant passer un courant de gaz ammoniac sec, et abandonnant le liquide à lui-même. La malamide seule se dépose lentement en cristaux mamelonnés. Ces résultats ont été obtenus d'après les indications verbales que M. Demondésir a eu la complaisance de me donner. Son Mémoire n'a encore été publié que par extrait dans les *Comptes rendus de l'Académie*.

La malamide redissoute dans l'eau cristallise assez bien par une évaporation lente dans le vide. Sa forme est très-simple : c'est un prisme droit à base rectangle MN portant le biseau bb' à ses extrémités, *fig.* 17. L'hémiédrie n'est pas accusée dans cette substance. On a :

$$b : b' = 92°50'$$
$$b' : b'' = 178.15$$
$$b' : N = 136.22$$
$$M : N = 90.0$$

La malamide diffère de l'asparagine cristallisée par sa

forme, sa composition, son pouvoir rotatoire et ses propriétés chimiques.

§ III. — Disposition générale des faces hémiédriques dans les substances actives sur la lumière polarisée.

En réunissant toutes les indications cristallographiques que j'ai données sur les substances actives dans ce Mémoire et ceux qui l'ont précédé, on ne tarde pas à reconnaître que toujours la forme hémiédrique dans ces substances est une des formes dérivées les plus simples, et que si on la prend pour forme primitive, on n'introduit aucune complication dans la notation des faces du cristal.

La disposition très-simple des faces hémiédriques est accusée, dans presque tous les cas, par un caractère physique qui m'a été souvent utile pour reconnaître l'existence de l'hémiédrie. Le prisme droit à base rhombe est la forme type la plus ordinaire dans les substances actives que j'ai étudiées, et les modifications habituelles du prisme sont des faces qui portent sur les angles aigus ou obtus du prisme. Or il arrive presque constamment, 1° que les faces hémiédriques reposent sur les arêtes de la base du prisme; 2° que les arêtes d'intersection des modifications sur les angles du prisme (faces des biseaux), avec les faces hémiédriques, se projettent sur les diagonales des bases du prisme. Aussi peut-on assigner d'avance, et presque avec une entière certitude, quelle sera la forme hémiédrique de telle substance active déterminée. Ainsi il est très-facile de prédire quelles seront les formes hémiédriques des substances suivantes, où je n'ai pas encore rencontré l'hémiédrie, quand on aura fait apparaître forcément ce caractère par des moyens semblables à ceux que j'ai mis en pratique dans ce travail.

Tartrate neutre de soude; malamide; codéine cristallisée dans l'éther; tartrate neutre de chaux.

La forme cristalline du tartrate neutre de soude est représentée *fig.* 18. Il est excessivement probable que l'hémiédrie sera accusée par quatre facettes tétraédriques reposant tangentiellement sur les arêtes d'intersection des faces *n* et *g*, et que son arête d'intersection avec la face M sera normale à l'arête d'intersection des faces M et *g*, ce qui détermine complétement sa position. On peut même, dans ce cas particulier, en partant des relations générales que j'ai fait connaître entre les formes cristallines de tous les tartrates, assigner la position du tétraèdre par rapport aux faces principales du cristal.

Il est également très-probable que quand on aura rendu la malamide hémiédrique, les faces hémiédriques porteront sur les angles solides formés par la base et les pans N et M, *fig.* 17. Je ne puis davantage indiquer leur position, parce que le prisme lui-même de la malamide ne peut être déterminé par ses modifications en trop petit nombre. Mais on peut regarder comme presque certain que les faces tétraédriques reposeraient sur les arêtes de la base du prisme rhomboïdal droit qui correspond au prisme rectangulaire M, N. En résumé, et un peu plus abstraitement, on peut dire :

Soit le prisme rhomboïdal type M, M, P, *fig.* 19 :

$$M = (110)$$
$$P = (001)$$

Ce prisme portera généralement une seule modification sur les angles E, une seule sur les angles O, dont les notations seront (011) et (101).

Cela posé, presque toujours la face hiémédrique sera (111).

Si le prisme porte deux modifications sur ses angles, il

arrivera quelquefois qu'il y aura aussi deux systèmes de faces hémiédriques, comme dans le tartrate double de soude et d'ammoniaque, et les notations des nouvelles modifications homoédriques et hémiédriques se correspondront encore.

S'il y a deux systèmes de modifications sur les angles et un seul système de faces hémiédriques, on peut être assuré que ces dernières correspondront à l'un des deux systèmes de modifications homoédriques.

L'étude de l'hémiédrie dans le prisme oblique à base rectangle, pour les cas que j'ai fait connaître, conduit à des remarques analogues, et il est tout aussi facile de préciser d'avance les divers modes d'hémiédrie qu'il peut présenter.

DEUXIÈME PARTIE.

§ IV. — Sur une nouvelle classe de combinaisons isomères, actives sur la lumière polarisée.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'examen d'un nouveau genre de combinaisons isomères qui présentent un vif intérêt, et sur les propriétés desquelles on ne se lasse point de méditer.

Je rappellerai d'abord à l'Académie la grande ressemblance de caractères physiques et chimiques que l'on rencontre dans les acides tartriques droit et gauche, et dans leurs dérivés correspondants. Il n'est rien que l'on fasse avec l'un de ces acides que l'on ne puisse effectuer avec l'autre dans les mêmes circonstances, et les produits obtenus ont constamment même solubilité, même poids spécifique, même double réfraction, mêmes angles des faces. Tout est identique en un mot, si ce n'est l'impossibilité de superposer les formes cristallines, et que le pouvoir rotatoire s'exerce à droite dans un cas, à gauche dans l'autre, mais rigoureusement de la même quantité en valeur absolue. Et que l'on ne croie pas que cette identité ne se mani-

feste que pour ces propriétés importantes, telles que la solubilité, le poids spécifique.... On la retrouve partout avec la même intensité. Un tartrate droit, ou en général un dérivé quelconque de l'acide tartrique droit, se dépose-t-il en cristaux volumineux ou aiguillés, limpides ou nébuleux, à faces striées ou planes; ces cristaux offrent-ils un mode de groupement déterminé, se brisent-ils facilement, enfin présentent-ils de telle ou telle manière ces mille détails qui échappent, pour ainsi dire, à la narration, on est assuré de les reconnaître avec les mêmes caractères dans le dérivé gauche de même nom. Cela posé, voici le fait remarquable sur lequel je vais appeler l'attention de l'Académie. C'est que cette identité absolue pour tout ce qui n'est pas hémiédrie et sens du phénomène rotatoire n'existe qu'autant que les deux acides tartriques sont unis à des combinaisons inactives sur la lumière polarisée. Mais les place-t-on, eux ou leurs dérivés, en présence de produits qui ont une action moléculaire quelconque sur le plan de polarisation, alors toute identité cesse d'avoir lieu. Les combinaisons correspondantes n'ont plus ni la même solubilité, ni la même composition; elles ne se comportent plus de la même manière sous l'influence d'une température élevée. Que si, par hasard, leur composition est la même, leurs formes cristallines sont incompatibles, leurs solubilités extrêmement différentes. Enfin, il arrivera quelquefois que la combinaison sera possible avec le corps droit et impossible avec le corps gauche. Je vais entrer maintenant dans le détail des faits.

Bitartrate d'ammoniaque droit et bimalate d'ammoniaque actif.

La cristallisation d'un mélange de bitartrate d'ammoniaque droit et de bimalate d'ammoniaque actif donne lieu à plusieurs remarques fort curieuses.

Si l'on fait un mélange des deux sels à équivalents égaux

et qu'on le dissolve à chaud dans beaucoup d'eau, la première cristallisation obtenue par refroidissement est entièrement composée de bitartrate d'ammoniaque droit, pur, en lames carrées assez larges, biselées sur les bords. L'eau mère, après évaporation et refroidissement, fournit une nouvelle cristallisation homogène, en prismes forts peu nets, dont il est impossible d'assigner la forme exacte, et terminés par une pointe très-aiguë. Je les appellerai, pour abréger, cristaux (B). La nouvelle eau mère, traitée de la même manière, fournit des cristaux groupés en mamelons blancs, tuberculeux; je les appellerai cristaux (C). Enfin, la nouvelle eau mère donne uniquement, et jusqu'à la dernière goutte, du bimalate d'ammoniaque pur ou à peine souillé des cristaux (C). Les cristaux (B) et les cristaux (C), je le prouverai tout à l'heure, sont une combinaison à équivalents égaux de bimalate d'ammoniaque et de bitartrate d'ammoniaque.

J'ai dit qu'il fallait employer beaucoup d'eau. Lorsque la quantité d'eau n'est pas assez considérable, la première cristallisation n'est pas du bitartrate pur, mais un mélange de bitartrate et de la combinaison à équivalents égaux des deux sels acides. C'est, par exemple, ce qui arrive lorsqu'on dissout le mélange des sels dans quatre fois son poids d'eau, limite approchée de la quantité d'eau nécessaire pour le dissoudre à chaud. Mais ce qui est remarquable alors, c'est le bizarre assemblage des deux espèces de cristaux, et dont la reconnaissance a levé, pour moi, bien des difficultés de détail qui m'ont longtemps arrêté.

La cristallisation, quoique hétérogène en réalité, présente l'homogénéité la plus parfaite, surtout si l'on n'a pas opéré sur une quantité de matière assez considérable pour obtenir des cristaux un peu gros et faciles à étudier. En observant attentivement ces cristaux, on reconnaît que tous, sans exception, sont formés, comme l'indique la figure, de deux lames identiques qui comprennent entre elles une

autre lame de même largeur, mais de hauteur moindre, ce qui laisse deux vides entre les lames latérales, *fig.* 20. En général, le cristal compris est un peu plus épais que les lames qui le comprennent. Or, le cristal couché intérieur est du bitartrate d'ammoniaque parfaitement pur, et les lames latérales sont la combinaison à équivalents égaux de bimalate et de bitartrate d'ammoniaque, identique, malgré l'aspect de sa cristallisation, avec les cristaux (B) et les cristaux (C).

Si l'on a bien saisi tous les détails qui précèdent, on doit comprendre que, pour obtenir à coup sûr une cristallisation de la combinaison de bimalate et de bitartrate, il faut augmenter la proportion de bimalate. En effet, si l'on dissout à chaud un mélange de deux parties de bimalate et d'une partie de bitartrate dans 15 parties d'eau, la première cristallisation est formée des cristaux (B) uniquement. Je vais maintenant prouver que ces cristaux sont bien une combinaison à équivalents égaux de bimalate et de bitartrate.

1°. La cristallisation est parfaitement homogène, et, bien que la forme des cristaux ne soit pas facilement déterminable, il est certain qu'elle est la même pour tous.

2°. J'ai pris deux fois, sur les mêmes cristaux, la solubilité de la combinaison en opérant de la manière suivante : Dans un tube fermé à une extrémité, j'ai placé la substance avec de l'eau qui, pendant tout le temps de la dissolution, n'a pas recouvert les cristaux. Le lendemain, la température qui n'avait pu varier qu'extrêmement peu pendant la nuit, était de 15 degrés, comme la veille. On a alors filtré rapidement, dans une capsule tarée, une certaine quantité de la solution saturée, puis on a évaporé à siccité à 100 degrés. 8,858 de solution ont fourni 0,689 de résidu. D'où l'on déduit que 100 grammes d'eau à 15 degrés dissolvent 8,434 grammes de la combinaison.

Il était resté beaucoup de la matière dans le tube. J'ai

rajouté de l'eau à la température de 15°,5, et le surlendemain la température étant de 14°,5, j'ai, de nouveau, déterminé la quantité de sel contenue dans la solution saturée. 9,200 grammes de solution ont donné un résidu desséché à 100 degrés pesant 0,772; d'où l'on déduit que 100 grammes d'eau auraient dissous 8,516 de la combinaison. Ce résultat est d'accord avec le précédent. Il est donc impossible d'admettre que nous avions affaire à un mélange.

3°. Le sel en question n'est pas évidemment du bitartrate d'ammoniaque pur; car la solubilité de ce dernier produit est de beaucoup moindre. En effet, à la température de 15 degrés, une dissolution saturée, obtenue en suivant les indications précédentes, a donné le résultat suivant : 9,323 de la solution ont laissé un résidu de 0,200 à 100 degrés; d'où l'on déduit que 100 grammes d'eau à 15 degrés dissolvent seulement 2gr,192 de bitartrate d'ammoniaque.

4°. Le pouvoir rotatoire de la combinaison est exactement le même que celui d'un mélange fait à équivalents égaux des deux sels acides. 3gr,322 sursaturés par un léger excès d'ammoniaque portés au volume 83,555 centimètres cubes, ont donné une liqueur dont la déviation dans le tube de 50 centimètres a été de 2°,88 ↗. Le bitartrate d'ammoniaque pur, dans les mêmes conditions exactement, a fourni 7°,44 ↗. D'autre part, un mélange fait directement de 1,744 de bitratrate d'ammoniaque pur et de 1,577 de bimalate, nombres proportionnels aux poids équivalents de ces deux sels, et dont la somme est égale à 3,322, ont donné, après saturation par l'ammoniaque et sous le volume de 83,555 centimètres cubes, une déviation de 2°,8 dans le tube de 50 centimètres.

5°. Enfin 3gr,32 des cristaux (C), traités de la même manière exactement, ont donné 2°,64 ↗ dans le même tube.

Les détails qui précèdent ne peuvent laisser le moindre doute sur l'existence d'une combinaison à équivalents égaux de bitartrate d'ammoniaque droit et de bimalate d'ammoniaque actif. Et en suivant les indications que j'ai données, on peut toujours l'obtenir à l'état de pureté dans une première cristallisation.

Cette combinaison n'est pas stable, c'est-à-dire qu'on ne peut la faire cristalliser sans la détruire en partie. Elle se comporte alors absolument comme un mélange fait directement à équivalents égaux des deux sels acides.

Bitartrate d'ammoniaque gauche et bimalate d'ammoniaque actif.

Si l'on fait cristalliser la solution d'un mélange à équivalents égaux de ces deux sels, ou renfermant 1 équivalent du premier et 2 équivalents du second, dans une quantité d'eau quelconque, jamais il n'y a combinaison. Le bitartrate gauche cristallise en premier lieu, et il n'en reste que des traces dans l'eau mère. Il semble même que la solution de bimalate d'ammoniaque dissout beaucoup moins de bitartrate gauche que l'eau pure (1). Il y a donc une différence notable entre la manière dont se comportent vis-à-vis du bimalate d'ammoniaque actif, les deux bitartrates d'ammoniaque droit et gauche.

Tartramide droite et malamide active.

La tartramide droite se combine avec la plus grande facilité à la malamide active. Il suffit de dissoudre ces deux

(1) $3^{gr},322$ prélevés sur la première cristallisation d'une solution renfermant 1 partie de bitartrate gauche, 2 parties de bimalate et 15 parties d'eau, saturées par un léger excès d'ammoniaque et portées au volume de $83^{cc},555$, ont donné, dans un tube de 50 centimètres, une déviation de $7^{\circ},4 \nwarrow$. On a vu précédemment qu'en opérant de la même manière avec 3,322 de bitartrate d'ammoniaque droit pur, la déviation avait été de $7^{\circ},4 \nearrow$.

substances dans l'eau en proportions équivalentes, et d'évaporer la liqueur. Jusqu'à la dernière goutte elle dépose de très-beaux cristaux, parfaitement nets et limpides, ayant tous exactement la même forme. Si l'on force la proportion de tartramide, on la retrouve tout entière, mélangée aux cristaux de la combinaison précédente. D'ailleurs celle-ci est anhydre comme les deux amides qui lui donnent naissance.

Solubilité. — $3^{gr},570$ d'une solution prélevée à la température de 20 degrés sur l'eau mère d'une cristallisation par évaporation lente, et probablement sursaturée, ont donné un résidu sec de $0^{gr},545$. D'où l'on déduit que, dans ces conditions, 100 grammes d'eau dissolvent à 20 degrés $18^{gr},01$ de la combinaison.

Pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire de la combinaison est exactement le même que celui d'un mélange fait directement des deux amides à équivalents égaux. La malamide dévie à gauche, mais beaucoup moins que la tartramide ne dévie à droite : de telle manière, que le pouvoir rotatoire s'exerce à droite.

J'ai trouvé pour le pouvoir rotatoire de la tartramide droite, comme moyenne de deux expériences,

$$[\alpha]_j = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta} = 133^\circ,9 \nearrow;$$

pour celui de la malamide,

$$[\alpha]_j = 47^\circ,50 \searrow;$$

et pour celui de la tartromalamide,

$$[\alpha] = 43^\circ,02 \nearrow.$$

Tartramide gauche et malamide active.

La tartramide gauche se combine aussi équivalent à équivalent avec la malamide active. On fait dissoudre les deux substances en proportions équivalentes, et on évapore. La

combinaison cristallise par grimpement sur les parois du vase, si l'évaporation est très-lente. Lorsqu'elle est plus rapide, et, par exemple lorsque la liqueur est assez concentrée pour cristalliser en un jour, il se forme au sein d'une eau mère un peu sirupeuse, des houppes d'aiguilles très-fines, d'un éclat soyeux et argenté, dont il est tout à fait impossible de déterminer la forme cristalline. Quelquefois il prend naissance, dans les dernières eaux mères, de petits cristaux limpides de tartramide qui a échappé à la combinaison. La tartromalamide gauche est anhydre, comme la tartromalamide droite.

Solubilité. — Elle est beaucoup plus soluble que la combinaison précédente. Je n'ai pas fait d'expérience précise; mais je me suis assuré qu'il ne fallait pas trois fois son poids d'eau à 19 degrés pour la dissoudre.

Pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire est le même que celui d'un mélange des deux amides, fait directement à équivalents égaux. J'ai déterminé d'abord le pouvoir rotatoire de la tartramide gauche, en opérant avec beaucoup de soins, mais sur une petite quantité de matières.

On a dissous $1^{gr},1045$ de tartramide gauche pure, dans $83^{gr},530$ d'eau. La densité de la liqueur à 11 degrés par rapport à l'eau à 4 degrés a été trouvée de 1,0144. Cette solution, observée dans un tube de 50 centimètres, a donné une déviation de $8°,88$ à gauche, pour la teinte de passage. On déduit de là $[\alpha]_j = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta} = 134°,15$ ↖ pour 100 millimètres.

J'ai pris alors un poids déterminé et égal à $76^{gr},955$ de la solution précédente, et je lui ai ajouté un poids de malamide de $0^{gr},902$ précisément équivalent au poids 1,012 de tartramide qu'il renfermait. La nouvelle solution observée dans le même tube de 50 centimètres, a donné une déviation de $11°,76$ à gauche, qui n'a pas varié

avec le temps. Puis, ayant fait cristalliser cette liqueur, j'ai pris le pouvoir rotatoire de la combinaison de tartromalamide. $1^{gr},760$, dissous dans un volume d'eau précisément égal à celui de la liqueur totale précédente, ont donné dans le tube de 50 centimètres une déviation de $10°,08$. Si le poids employé eût été de 1,914 au lieu de 1,760, la déviation actuelle serait de $11°,2$. Par conséquent, le pouvoir rotatoire de la combinaison est le même que celui d'un mélange fait directement à équivalents égaux de malamide et de tartramide.

Enfin, en partant des pouvoirs rotatoires de la malamide et de la tartramide, on peut calculer quelle serait la somme des déviations des deux amides dans les circonstances précédentes. On trouve ainsi que 0,902 de malamide, portée en solution aqueuse au volume de $83^{cc},555$ et sous une épaisseur de 50 centimètres, dévie de $2°,55$ ↖, et que 1,012 de tartramide gauche, dans les mêmes conditions, dévie de $8°,13$. La somme est égale à $10°,68$ ↖, nombre peu différent de $11°,2$.

Le pouvoir rotatoire de la tartromalamide gauche est $[\alpha]_j = 95°,71$ ↖. On voit, par tout ce qui précède, que les deux tartramides droite et gauche se comportent tout différemment en présence de la malamide active.

J'ai étudié d'autres combinaisons du même genre que celles qui précèdent, sans sortir des séries tartriques et maliques; mais je n'ai pas encore achevé ces recherches. Je dirai seulement que l'acide tartrique droit fournit, avec l'asparagine, une combinaison parfaitement cristallisée, très-facile à préparer, et que l'acide tartrique gauche ne s'unit pas à l'asparagine; ou mieux, il donne avec elle une liqueur sirupeuse incristallisable.

Nous voyons donc, par les faits qui précèdent, que les corps droits et gauches non superposables, dont les pro-

priétés physiques et chimiques sont d'une identité absolue quand on les unit à des substances inactives sur la lumière polarisée, se comportent d'une manière toute différente dès qu'on les met en présence de produits actifs. Mais il se présente naturellement à l'esprit la question suivante : Les relations très-probables de groupement moléculaire qui existent entre les dérivés de la série tartrique et ceux de la série malique, ne nous placent-elles pas ici dans des conditions toutes particulières ? J'avais un moyen très-simple de lever la difficulté, en étudiant les tartrates droits et gauches des alcalis organiques des végétaux. On va se convaincre, par le résultat de ces nouvelles recherches, que le fait est général.

Tartrates droits et gauches de cinchonine.

Les tartrates droits et gauches neutres et acides de cinchonine se préparent très-facilement, en faisant dissoudre à chaud, dans des proportions convenables, la cinchonine et l'acide tartrique.

Soit posé $Ci = C^{38} H^{22} Az^2 O^2 = 294$ et $T = C^8 H^4 O^{10} = 132$.

Tartrate acide droit. — Si l'on fait dissoudre à chaud la cinchonine et l'acide tartrique dans les proportions équivalentes Ci et T, on obtient par refroidissement une belle cristallisation d'un éclat nacré, très-brillante, formée de cristaux assez nets, groupés en étoiles rayonnées. J'ai décrit, dans la première partie de ce Mémoire, leur forme cristalline hémiédrique. Même en doublant la proportion d'acide, c'est toujours ce même sel qui prend naissance. Il faut la quadrupler pour obtenir, par refroidissement, une première cristallisation d'un autre tartrate acide de cinchonine qui se dépose en cristaux limpides fort nets, et dont je n'ai pas encore terminé l'étude.

Plus on emploie d'acide au delà de la quantité rigoureusement nécessaire pour préparer le sel acide, moins est abondante la première cristallisation.

Ce sel a pour formule

$$T\,Ci\,HO + 8(HO).$$

Perte d'eau. — Il perd très-facilement ses 8 équivalents d'eau de cristallisation à 100 degrés; 1 gramme du sel cristallisé, desséché à l'air ordinaire, a perdu 0,140 ou 14,0 pour 100. Dans une autre expérience, la perte a été de 13,75. La formule exige 14,2. A 120 degrés, le sel se colore très-sensiblement en rouge et commence à entrer en fusion; mais, malgré cette coloration, la perte n'est pas de 1 milligramme en une demi-heure. Le sel ne peut donc rien perdre au delà de 100 degrés sans se décomposer.

Exposé dans le vide de la machine pneumatique, le sel s'effleurit rapidement, et en quelques jours il perd 12,8 pour 100. La perte paraît s'arrêter à ce chiffre. Elle a continué à 100 degrés.

Le sel prend déjà à 100 degrés une très-faible teinte rose.

Propriétés. — Ce sel est extrêmement peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus à chaud, d'où il se dépose en cristaux par le refroidissement. Il est surtout très-soluble dans l'alcool pur. Cette solution est parfaitement neutre aux papiers réactifs; au contraire, la solution aqueuse est acide.

Pouvoir rotatoire. — Un gramme de sel cristallisé dissous dans 65gr,770 d'alcool concentré, a fourni une liqueur dont la déviation, sous l'épaisseur de 50 centimètres, a été trouvée, pour la teinte de passage, de 8°,40 ↗.

J'ai fait dissoudre dans 65gr,770 d'alcool les poids d'acide tartrique et de cinchonine qui existent dans 1 gramme de sel, calculés d'après la formule

$$T\,Ci\,HO + 8(HO),$$

et j'ai obtenu une liqueur qui m'a donné exactement 8°,4 dans un tube de 50 centimètres.

Cette expérience prouve déjà que les proportions d'acide et de base sont dans le rapport des quantités T et Ci. Mais j'ai, en outre, déterminé directement la quantité de cinchonine du sel, en précipitant celle-ci par la chaux et reprenant par l'alcool absolu bouillant, qui ne dissout que la cinchonine.

La cinchonine ainsi régénérée était identique avec la cinchonine ordinaire.

Tartrate acide gauche. — On le prépare aussi facilement que le tartrate acide droit que nous venons d'étudier; et si l'on emploie un grand excès d'acide, il se dépose un *nouveau* sel acide cristallisé en houppes brillantes, nacrées, formées d'aiguilles très-ténues, fort différent par son aspect de ce deuxième tartrate acide droit auquel j'ai fait allusion tout à l'heure.

Perte d'eau. — $0^{gr},5$ de sel perdent 22 à 23 milligrammes à 100 degrés, ce qui donne 4,5 pour 100. Le se porté alors à 120 degrés ne perd rien et ne se colore pas du tout; il conserve son aspect cristallisé. A 140 degrés, la perte est presque insensible. Le sel se colore, mais après un temps assez long. Il est donc certain que la perte la plus élevée que le sel puisse subir sans se décomposer est égale à 4,5 pour 100.

La formule qui s'accorde le mieux avec cette expérience est

$$\text{T Ci HO} + 2(\text{HO}),$$

qui exige pour 2 (HO) une perte de 3,97.

$0^{gr},624$ de sel ont donné 1,369 d'acide carbonique et 0,416 d'eau.

On déduit de là :

		Calculé.
Carbone.........	59,85	60,93
Hydrogène......	6,66	6,40

On a omis dans cette analyse de terminer par un courant d'oxygène pur.

Propriétés. — Ce sel est extrêmement peu soluble dans l'alcool et dans l'eau. Sa solution alcoolique est neutre; sa solution aqueuse est acide aux papiers réactifs : 100 grammes d'alcool absolu à 19 degrés dissolvent $0^{gr},296$ de sel cristallisé.

Pouvoir rotatoire. — La très-faible solubilité de ce sel dans l'alcool pur ne permet pas de prendre de mesure rigoureuse. J'ai trouvé qu'il déviait à droite, et que son pouvoir rotatoire était sensiblement à celui du sel droit, correspondant dans le rapport de 6 à 8.

Tartrates droits et gauches de brucine.

Les chimistes s'accordent à donner à la brucine la formule

$$C^{46} H^{26} Az^{2} O^{8} + 8 (HO) = Br + 8 (HO).$$

La brucine étant très-soluble dans l'alcool ainsi que les deux acides tartriques, il est facile de dissoudre en proportions déterminées, et d'après les formules

$$T\,2\,Br \quad \text{et} \quad T\,Br,$$

la brucine et l'acide tartrique. Le mélange des solutions donne lieu, *dans les quatre cas*, à des cristallisations abondantes. Le tartrate neutre droit commence à se déposer immédiatement en lames limpides. Le tartrate neutre gauche ne commence à se former en cristaux, que plusieurs heures après le mélange, et le lendemain les parois du verre sont tapissées de gros mamelons blancs satinés. Le tartrate acide droit se précipite sur-le-champ et complétement, en une poudre grenue, cristalline. Le tartrate acide gauche donne des houppes soyeuses, composées d'aiguilles très-fines, faisant beaucoup de volume sous un faible poids.

Les sels neutres et le sel acide gauche sont excessivement solubles dans l'eau chaude, et peu solubles dans l'eau froide, surtout le sel acide.

Le meilleur moyen de préparer les deux sels neutres en beaux cristaux très-nets, très-limpides, consiste à dissoudre la brucine dans la solution aqueuse d'acide tartrique, et de laisser refroidir. Il faut avoir soin d'employer rigoureusement les quantités d'acide et de base qu'exige la formule

T 2 Br.

Les deux sels neutres sont efflorescents, le gauche plus que le droit.

Tartrate acide droit. — Ce sel, cristallisé dans l'eau ou dans l'alcool, est anhydre. Après avoir été desséché à l'air ordinaire, il perd 0,6 pour 100 d'eau d'interposition à 100 degrés. On peut ensuite le porter à 150 degrés et au delà. Il n'éprouve aucune perte et ne se colore pas. A 200 degrés seulement, il prend une très-faible teinte jaune sans répandre d'odeur, et en conservant toujours son aspect de poudre cristalline grenue.

$0^{gr},348$ de matière desséchée à 100 degrés ont donné 0,7635 d'acide carbonique et 0,194 d'eau.

On déduit de là :

		Calculé.
Carbone	59,83	59,55
Hydrogène	6,19	5,88

Le calcul est fait avec la formule

T Br HO, HO.

Tartrate acide gauche. — Ce sel présente la même composition et le même aspect, qu'il se soit formé dans l'eau pure, ou dans l'alcool concentré.

Perte d'eau. — Un gramme de sel a perdu à 100 degrés 133 milligrammes d'eau, ou 13,3 pour 100. Porté ensuite à 150 degrés, il a perdu encore 12 milligrammes sans se colorer. Vers 190 degrés, il répand une forte odeur de caramel,

et se charbonne sans entrer en fusion. La formule

$$T.Br(HO) + 10(HO)$$

est celle qui s'accorde le mieux avec l'expérience. 9 (HO) seraient chassés à 100 degrés, et le dixième équivalent à 150 degrés.

Ce sel s'effleurit très-facilement dans l'air sec.

Tartrate neutre droit. — Préparé dans l'alcool à 95 degrés, comme il a été dit tout à l'heure, il renferme 11 équivalents d'eau. Il en perd 10 à 100 degrés, et le onzième à 150 degrés, température à laquelle il commence à se colorer. La perte a été de 10 pour 100 à 150 degrés et de 9,2 à 100 degrés. La formule

$$T\,2Br\,2HO + 11(HO)$$

exige 9,54 et 8,75.

Si l'on prépare ce sel avec de l'eau pure, il renferme 16 équivalents d'eau. Il en perd 15 à 100 degrés, et le 16^e^ à 150 degrés. La perte à 150 degrés, avant que le sel ne s'altère, a été de 13,22 pour 100 et de 12,70 à 100 degrés. La formule

$$T\,2Br\,2HO + 16(HO)$$

exige 13,18 et 12,36.

Ce qui me paraît établir avec le plus de certitude que le sel, desséché à 100 degrés, renferme encore 1 équivalent d'eau, est l'analyse élémentaire suivante :

$0^{gr},3$ de sel cristallisé, desséchés à 100 degrés, ont perdu 0,038 ou 12,66 pour 100, et ont donné ensuite 0,605 d'acide carbonique et 0,161 d'eau.

D'où l'on déduit :

Carbone	62,99
Hydrogène	6,84

Le calcul donne :

Carbone.......	63,96	63,35
Hydrogène.....	6,18	6,29

pour les formules

$$T\,2\,Br\,2\,HO \quad \text{et} \quad T\,2\,Br\,2\,HO + HO.$$

Tartrate neutre gauche. — Formé dans l'eau pure ou dans l'alcool concentré, ce sel a la même composition. Il perd à 100 degrés 20,66 pour 100 d'eau. Porté alors à 140 ou 150 degrés, il perd encore environ 1 pour 100 d'eau, avant de s'altérer.

0gr,968 de sel cristallisé dans l'eau pure ont perdu 0,200 à 100 degrés, puis 0,010 à 140 degrés, ce qui donne une perte de 21,69 pour 100 à 140 degrés et de 20,66 à 100 degrés.

0gr,968 du même sel, préparés avec l'alcool à 95 degrés par mélange de solutions d'acide tartrique et de brucine en proportions équivalentes, ont perdu 0,195 à 100 degrés, ou 20 pour 100.

La formule

$$T\,2\,Br\,2\,HO + 28\,(HO)$$

exige 21 pour 100 pour une perte de 28 (HO) et 20,25 pour une perte de 27 (HO). C'est donc la formule qui s'accorde le mieux avec l'expérience.

Ce sel est très-efflorescent en été.

Tartrates droits et gauches de strychnine.

On prépare très-facilement les sels neutres et les sels acides de strychnine en faisant dissoudre à chaud, dans l'eau pure, l'acide tartrique et la strychnine dans les proportions atomiques qui correspondent aux formules

$$T\,2\,St \quad \text{et} \quad T\,St, \quad St = C^{44}H^{24}Az^{2}O^{8} = 380.$$

Par le refroidissement, on obtient quatre belles cristallisations qui présentent respectivement beaucoup d'homogénéité.

Tartre neutre droit. — Un gramme de sel cristallisé a perdu 0,143 à 100 degrés, ou 14,3 pour 100. Porté à 170 degrés, le sel reste parfaitement blanc et n'éprouve aucune perte nouvelle. C'est vers 190 degrés seulement qu'il commence à prendre une faible coloration. La perte est alors de 0,146. Par conséquent, le sel ne perd rien au delà de 100 degrés avant de se décomposer.

Tartrate neutre gauche.— Un gramme de sel cristallisé a perdu 0,078 à 100 degrés ou 7,8 pour 100. Porté à 170 degrés, le sel reste blanc et n'éprouve aucune perte nouvelle. C'est à peine si, à 200 degrés, le sel commence à prendre une très-faible coloration, et la perte est nulle jusqu'à cette température. Si l'on abandonne, pendant le même temps, une demi-heure environ le sel droit et le sel gauche à 200 degrés, l'altération est considérable pour le sel droit, très-faible pour le sel gauche.

Tartrates acides droit et gauche. — Ces deux sels perdent chacun, à 100 degrés, toute leur eau de cristallisation, et cette perte est la même, 10,3 pour 100. Les deux sels n'éprouvent aucune diminution de poids appréciable à la balance jusqu'à 170 degrés environ, température à laquelle ils commencent à se colorer, quoique très-inégalement. Le sel gauche peut supporter longtemps cette température sans s'altérer d'une manière sensible.

Ainsi les tartrates acides de strychnine ont exactement la même composition chimique. Mais l'eau de cristallisation est retenue avec une énergie très-différente dans les deux sels. Le tartrate gauche la laisse échapper à 100 degrés, bien plus vite que le tartrate droit. D'autre part, si l'on verse de l'alcool absolu sur le tartrate gauche, ce sel commence par s'y dissoudre en quantité très-sensible, puis

il devient opaque, s'effleurit et ne se dissout plus. Le tartrate droit, au contraire, ne se dissout pas dans l'alcool absolu, et il y conserve toute sa limpidité première.

En outre, bien que je n'aie pu encore déterminer exactement les formes cristallines des deux sels, je puis affirmer qu'elles sont certainement fort différentes.

Les formules chimiques des deux tartrates sont

$$\mathrm{T\,St\,HO,\ HO + 6(HO)}.$$

Tartrates acides droit et gauche de quinine.

Ces deux sels portés à 160 degrés perdent toute leur eau de cristallisation et commencent à s'altérer, mais d'une manière insensible, si on ne les laisse pas trop longtemps à cette température. La perte est la même pour les deux sels et égale à 4,4 pour 100. C'est donc un nouvel exemple de deux tartrates droit et gauche complétement isomères. Mais leurs formes cristallines sont tout à fait différentes. En outre, le sel gauche est beaucoup plus soluble que le sel droit, surtout dans l'eau chaude. Enfin, ils retiennent leur eau de cristallisation avec une énergie très-différente. Car la perte pour le sel gauche est de 4,1 pour 100 à 100 degrés, c'est-à-dire qu'elle est totale à cette température, tandis que le sel droit ne perd que 1,4 pour 100 à 100 degrés, c'est-à-dire moins de 1 équivalent d'eau. La perte totale de l'eau exige une température de 160 degrés pour être complète. Formule des deux sels :

$$\mathrm{T\,Q\,HO + 2\,HO}, \quad \mathrm{Q} = \mathrm{C^{38}H^{22}Az^{2}O^{4}} = 310.$$

J'ai préparé les sels précédents en faisant dissoudre séparément dans l'alcool la base et l'acide d'après les proportions Q et T 2(HO), puis mélangeant les deux liqueurs.

Nota. Je n'ai pas osé, dans ces recherches, émettre d'o-

pinion sur les formules adoptées pour représenter les alcalis organiques, formules qui ont été discutées par les plus habiles chimistes. Je crois cependant que ce serait une étude à revoir encore, et je conseillerais de ne pas négliger alors l'examen des tartrates de ces bases, qui sont tous d'une préparation facile, qui peuvent supporter, en général, des températures élevées sans se décomposer, et dont l'eau de cristallisation est expulsée aisément, et presque toujours en totalité, à 100 degrés.

§ V. — Remarques générales et conséquences.

Nous pouvons évidemment, d'après tout ce qui précède, ériger en loi générale, ne souffrant quant à présent aucune exception, que les corps droits et gauches non superposables, dont l'identité chimique est absolue tant qu'on leur offre des molécules inactives sur la lumière polarisée, se comportent comme des êtres tout à fait distincts dès qu'ils sont en présence de molécules qui, elles-mêmes, sont actives. Pour avoir maintenant une idée de la cause de ce mystérieux phénomène, si bien fait pour éclairer la partie mécanique des combinaisons, nous devons nous représenter les produits que nous avons obtenus en tant que substances actives sur la lumière polarisée.

Lorsque l'on unit les deux acides tartriques droit et gauche avec un corps inactif tel que la potasse, le corps inactif, c'est l'expérience qui le prouve, modifie de la même manière le pouvoir rotatoire. Les deux acides étaient identiques et non superposables. Il en est ainsi des deux combinaisons nouvelles, et les pouvoirs rotatoires sont encore égaux et de sens opposés. Mais unit-on les deux acides à un corps actif tel que la cinchonine, il y a, dans un cas, addition des pouvoirs rotatoires; dans l'autre, soustraction.

Les déviations résultantes seront de même sens ou de sens

contraire, suivant la valeur relative des pouvoirs rotatoires des corps unis; mais jamais ils ne seront égaux et de même sens, ou égaux en valeur absolue et de sens opposés. Il est matériellement impossible d'assigner une autre origine à la cause des différences que l'on remarque entre les deux ordres de combinaisons que peuvent fournir les corps droits et gauches unis à des substances actives ou inactives.

Ce qui me paraît devoir surtout fixer l'intérêt des chimistes sur les recherches que je poursuis depuis plusieurs années, c'est la généralisation possible des résultats auxquels je suis arrivé. Ainsi je regarde comme très-probable que toute substance droite peut avoir sa gauche, et réciproquement, offrant entre elles les mêmes relations que celles qui existent entre les acides tartriques droit et gauche ou leurs dérivés. Cette présomption puise en effet une très-grande force dans l'étroite dépendance de l'hémièdre et du phénomène rotatoire; car la forme d'une substance active est telle, que l'on peut en imaginer une autre identique et non superposable, se manifestant généralement par un tétraèdre irrégulier dont l'inverse est toujours possible. Or, puisque dans un cas, celui de la série tartrique, ces tétraèdres *inverses* existent, et que le groupe moléculaire correspondant offre exactement la même stabilité que celui des tétraèdres *directs*, on ne voit pas pourquoi il n'en serait pas de même dans toutes les circonstances.

D'autre part, je regarde également comme très-probable que l'inactif de tout corps actif est possible, offrant entre eux les mêmes relations que nous avons trouvées entre les acides maliques actif et inactif. Ici même les présomptions sont plus fortes. D'abord il existe deux exemples de corps inactifs correspondants à des corps actifs : l'acide malique et l'acide aspartique; mais en outre, je montrerai bientôt à l'Académie, dans des recherches qui sont déjà très-avancées, que l'on peut enlever facilement la propriété rotatoire à un grand nombre de produits organiques.

Cela posé, imaginons qu'à chaque corps actif corresponde son identique non superposable et son inactif, et l'on pourra former, avec deux groupes seulement, neuf combinaisons isomères dont voici le tableau symbolique :

(1) $\mathrm{T}\nearrow\ \mathrm{Ci}\nearrow$	(5) $\mathrm{T}\nwarrow\ \mathrm{Ci}\nwarrow$
(2) $\mathrm{T}\nearrow\ \mathrm{Ci}\nwarrow$	(6) $\mathrm{T}\nwarrow\ \mathrm{Ci}\nearrow$
(3) $\mathrm{T}^{o}\ \mathrm{Ci}\nearrow$	(7) $\mathrm{T}^{o}\ \mathrm{Ci}\nwarrow$
(4) $\mathrm{T}\nearrow\ \mathrm{Ci}^{o}$	(8) $\mathrm{T}\nwarrow\ \mathrm{Ci}^{o}$

(9) $\mathrm{T}^{o}\ \mathrm{Ci}^{o}$

Les combinaisons (1) et (5) seraient identiques et non superposables. Il en serait de même des combinaisons (2) et (6), (3) et (7), (4) et (8).

Si la nature pouvait se prêter à l'union de trois corps actifs, supposition qui n'a rien que de très-rationnel, l'ensemble des combinaisons ternaires s'élèverait à dix-sept, celui des combinaisons quaternaires à trente-trois, et ainsi de suite.

Les résultats que je viens d'exposer conduisent à plusieurs remarques dont voici les plus prochaines :

1°. L'acide racémique est un cas particulier de ce genre de combinaisons, celui où les deux termes du groupe sont identiques. Soit, en effet, Ci = T, et alors les quatre combinaisons (1), (2), (5), (6) du tableau précédent deviennent :

$\mathrm{T}\nearrow\mathrm{T}\nearrow =$ acide tartrique droit ;

$\mathrm{T}\nearrow\mathrm{T}\nwarrow =$ acide racémique ;

$\mathrm{T}\nwarrow\mathrm{T}\nwarrow =$ acide tartrique gauche ;

$\mathrm{T}\nwarrow\mathrm{T}\nearrow =$ acide racémique.

Les quatre combinaisons se réduisent à trois : les deux acides tartriques et l'acide racémique.

Il ne sera pas inutile de remarquer, à cet égard, que les trois sortes de différences que nous avons signalées entre les combinaisons des corps identiques non superposables avec

les produits actifs, sont exactement les mêmes que celles qui distinguent les tartrates des racémates. En effet, ces dernières combinaisons salines se séparent : 1° par leur composition chimique : c'est le cas le plus ordinaire; 2° par leurs formes cristallines incompatibles; 3° par leurs solubilités. Dans le cas exceptionnel où la composition chimique est la même, les solubilités sont encore différentes et les formes également incompatibles (1).

---

(1) Il est très-rare de rencontrer exactement la même composition chimique dans un dérivé de l'acide tartrique droit et dans le dérivé correspondant de l'acide racémique. Je ne connaissais encore aucun exemple bien constaté de ce fait. Mais si l'on prépare la paratartramide à l'aide de l'éther paratartrique de M. Demondésir, on obtient deux combinaisons, l'une anhydre, l'autre hydratée et très-efflorescente, toutes deux bien cristallisées. Or la paratartramide anhydre, de même composition que la tartramide, n'a pas la même solubilité que cette dernière, et leurs formes cristallines sont incompatibles.

Les formes cristallines de la paratartramide anhydre et de la paratartramide hydratée dérivent toutes deux du prisme oblique à base rhombe. Leurs formes sont représentées *fig.* 20 et *fig.* 21.

On a pour la paratartramide anhydre :

	Angles mesurés.	*Angles calculés.*
	P : M = 94°.12′	»
	M : M = 93.22	»
	o : P = 131.14	»
	o : *o*′ = 162.22	»
Par diff.	*o*′ : P = 113 36	*o*′ : P = 113° 40′

Paramètres.

$a = 1$ $b = 0,94786$ $c = 1,14195$

Notation des faces.

P = (001)
M = (110)
o = (101)
o′ = (201)

Les cristaux de paratartramide hydratée sont souvent hémitropes. Le plan d'hémitropie autour duquel tourne de 180 degrés une moitié du cristal est parallèle à la face antérieure verticale.

2°. En observant que la nature se plaît généralement à produire des substances actives sur la lumière polarisée, et considérant que l'exemple de l'acide racémique n'est probablement pas un fait isolé, on admettra comme presque inévitable l'existence, dans le règne végétal, de combinaisons du même ordre que celles que nous venons de passer en revue. Pour fixer les idées, considérons celles que nous ont fournies les deux tartramides et la malamide active. Elles sont isomères, l'une dévie à droite, l'autre à gauche le plan de polarisation; leurs solubilités sont différentes. N'y a-t-il pas entre ces deux corps neutres, formés de substances neutres, des ressemblances et des différences analogues à celles que l'on trouve par exemple entre deux sucres isomères, inégalement solubles, dont l'un dévie à droite, l'autre à gauche le plan de polarisation? Je porterai toute mon attention sur ces prévisions, dans des recherches ultérieures.

3°. Nous pouvons conclure aussi des faits qui précèdent, qu'il ne sera pas toujours nécessaire d'étudier avec l'appareil de polarisation une substance déterminée pour reconnaître si elle est active ou inactive. Il suffirait de constater qu'elle ne se comporte pas de la même manière en présence de deux corps droit et gauche non superposables, pour être assuré de ses propriétés actives. Ce procédé sera surtout utile dans l'examen des caractères optiques des matières colorantes, et dans le cas où l'on soupçonnerait dans un corps l'existence du pouvoir rotatoire, mais où il serait impossible d'en constater les effets, trop peu sensibles à l'appareil de polarisation. L'épreuve la plus simple sera de rechercher, par exemple, si la matière a exactement la même solubilité dans les deux acides tartriques droit et gauche ou dans deux de leurs dérivés correspondants, sels, éthers ou amides. La moindre différence dans les résultats permettra de conclure rigoureusement à l'existence de la propriété

rotatoire, ou tout au moins à l'existence d'une structure cristalline hémiédrique non superposable.

Je pourrais appeler l'attention des chimistes sur d'autres conséquences du fait général qui forme le sujet de la seconde partie de ce Mémoire, conséquences beaucoup plus fécondes, mais aussi peut-être plus éloignées de l'expérience que celles que je viens d'énoncer; aussi craindrais-je de nuire à la rigueur des unes par l'exposition des autres. Je les suivrai avec tout l'intérêt qu'elles méritent, et je m'empresserai d'annoncer à l'Académie les résultats que je croirai être dignes d'être soumis à son examen.

ACIDE CAMPHOMÉTHYLIQUE ($C^{20}H^{14}O^{6}, C^{2}H^{3}O, HO$);

PAR M. A. LOIR.

Préparation. — M. Malaguti, pour obtenir l'acide camphovinique, recommande de distiller, en cohobant plusieurs fois, un mélange de

2 parties d'acide camphorique hydraté;
4 parties d'alcool;
1 partie d'acide sulfurique.

J'ai suivi, pour préparer l'acide camphométhylique, le même procédé, en substituant l'esprit-de-bois à l'alcool. Après la troisième distillation, la cornue contient un liquide visqueux fortement coloré en brun, entièrement soluble dans l'alcool, d'où l'eau le précipite. L'eau qui sert à laver le produit visqueux dissout l'acide sulfométhylique qui s'est formé dans la réaction; le résidu de ce lavage se change en une masse cristalline lorsqu'on l'abandonne à lui-même pendant plusieurs jours sous l'eau ou à l'air libre. Si l'on fait bouillir dans l'eau ces cristaux formés,

après les avoir comprimés entre des feuilles de papier non collé, on obtient, en filtrant la liqueur bouillante, un liquide incolore acide, au fond et à la surface duquel se trouvent des gouttes huileuses à peine colorées en jaune clair; au bout de quelques jours, elles se changent en groupes de cristaux nets, brillants, incolores.

Forme cristalline. — Ces cristaux sont l'acide camphométhylique; ils se présentent tantôt sous la forme d'aiguilles longues de plusieurs centimètres, rayonnant autour d'un centre, tantôt sous celle de petites lames hexagonales ou quadrilatères. Mis en dissolution dans l'éther, ils donnent, après une évaporation très-lente, des cristaux isolés assez gros, très-nets, dont la forme est un prisme droit à base rhombe; les faces latérales formant l'angle aigu sont modifiées tangentiellement, chaque arête des sommets est modifiée par une facette; la *fig.* 1, *Pl. II*, représente cette forme.

Les lames quadrilatères, *fig.* 2, qui se déposent par une évaporation rapide de la solution éthérée, en sont une modification hémiédrique : à chaque extrémité du prisme, deux des facettes c, c', γ, γ', placées en croix, sont développées de manière à faire disparaître les faces latérales, et à réduire la face A à être un quadrilatère. La disposition de ces facettes d'inclinaison contraire, les directions de leurs lignes d'intersection montrent que ce sont les quatre faces d'un tétraèdre irrégulier; cette forme présente donc le caractère de l'hémiédrie non superposable : les circonstances dans lesquelles elle se produit, montrent qu'en modifiant les conditions de la cristallisation, on peut faire développer les facettes hémiédriques, ainsi que M. Pasteur l'a montré récemment. Ces lames quadrilatères offrent un clivage perpendiculaire à la face A, et reproduisent alors les lames hexagonales, *fig.* 3, qu'on rencontre assez souvent :

A : B = 126°45′ . A : γ = 65° 4′
B : B′ = 106.30 c : γ = 160.30
A : C = 115 25

Pouvoir rotatoire. — L'acide camphométhylique étant très-peu soluble dans l'eau, une solution saturée à 20 degrés donne une déviation à droite appréciable, mais très-petite, dans un tube de 200 millimètres, à l'appareil de M. Biot. Dissous dans l'alcool, l'éther ou le chloroforme, véhicules dans lesquels il est très-soluble, il produit une déviation à droite considérable. Ces dissolutions agissent sur la lumière polarisée, en suivant les lois de la plupart des substances actives, aussi peut-on très-bien en déterminer les déviations par l'appareil de M. Soleil; la proportion de véhicule est sans influence sensible sur la grandeur du pouvoir moléculaire. L'expérience suivante donne le pouvoir rotatoire de ce corps en dissolution dans l'alcool :

Proport. pondérable d'acide camphométhylique.	$\varepsilon = 0,14304$
Proportion pondérable d'alcool à 95 cent. cubes.	$e = 0,85696$
Densité de la solution à 18 degrés............	$\delta = 0,86498$
Température de l'observation	$t = 19°,3$
Longueur du tube d'observation.............	$l = 200^{mm}$
Déviation de la teinte de passage...	$\alpha = 12°,72$ ↗
Pouvoir rotat. moléculaire pour 100^{mm}..	$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \varepsilon \delta} = 51°,4$

Cet acide possède la corrélation des propriétés du pouvoir rotatoire et l'hémiédrie non superposable; c'est donc un exemple de plus à ajouter aux nombreux exemples indiqués par M. Pasteur. Je rappellerai, ici, que j'ai trouvé cette corrélation de propriétés pour l'acide quinique, le quinate de chaux; j'ai montré, de plus, que la forme cristalline de l'acide camphorique hydraté présentait l'hémiédrie non superposable : M. Bouchardat avait trouvé que cet acide agissait sur la lumière polarisée.

Propriétés. — L'acide camphométhylique cristallise avec une très-grande facilité de ses solutions alcooliques éthérées, chloroformiques; il est plus lourd que l'eau, sa dissolution alcoolique rougit assez fortement le tournesol. Il fond à la température de 68 degrés environ; le liquide qui provient de cette fusion reste visqueux, il forme au fond du tube où l'on fait l'expérience, une sorte de vernis transparent qui ne devient opaque qu'au bout de quelques heures. A une température plus élevée, il donne de l'acide camphorique anhydre, un liquide visqueux et un faible résidu de charbon : en comparant ce résultat à celui qu'offre l'acide camphorique placé dans les mêmes circonstances, il est probable que le liquide visqueux produit fournirait de l'éther camphométhylique; je n'ai pu en obtenir une assez grande quantité pour l'étudier. Quant à l'acide camphorique anhydre qui s'est formé dans cette réaction, j'en ai pu constater la présence par la forme des cristaux déposés d'une solution chloroformique.

Lorsque l'on approche l'acide camphométhylique d'un corps en combustion, il brûle avec une flamme fuligineuse éclairante.

Si l'on chauffe les cristaux bien secs de cet acide avec une dissolution de potasse, et que l'on reçoive les produits de la distillation dans un ballon placé dans un mélange réfrigérant, on obtient un liquide dont la vapeur, qui offre l'odeur de l'esprit-de-bois, peut s'enflammer à l'approche d'un corps en combustion; il reste dans la cornue du camphorate de potasse.

Les dissolutions aqueuses et alcooliques de cet acide précipitent en blanc l'acétate de plomb; le précipité, qui a un aspect cristallin, est soluble dans un excès d'acétate. Elles donnent un précipité verdâtre, cristallin avec l'acétate de cuivre; elles troublent l'eau de baryte; ce trouble disparaît par l'addition d'une goutte d'acide nitrique. Elles sont sans action sur l'eau de chaux et les sels solubles de ba-

ryte; elles produisent un léger trouble dans l'azotate d'argent; l'oxyde d'argent se réduit en donnant naissance à un dépôt noirâtre.

Analyse. — Les cristaux de cet acide, placés sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, ne perdent pas de leur poids; il en est de même quand, après les avoir fondus à 68 degrés, on les replace sur l'acide sulfurique. Il est nécessaire, quand on fait l'analyse de ce corps par l'oxyde de cuivre, de faire passer pendant assez de temps un courant d'oxygène, car dans la combustion il se forme un léger dépôt de charbon dans le tube à combustion.

I. $0^{gr},5463$ de substance m'ont donné 1,2256 de CO^2 et 0,417 d'eau.

D'où :

C..............	61,32	pour 100.
H	8,48	»

II. $0^{gr},742$ de substance m'ont donné 1,607 de CO^2 et 0,569 d'eau.

D'où :

C..............	61,32	pour 100.
H.............	8,54	»

Dans cette analyse, je n'ai déterminé que le carbone.

III. $0^{gr},818$ de substance m'ont donné 1,847 de CO^2.

D'où :

61,7 pour 100.

Détermination d'hydrogène seulement.

IV. $0^{gr},619$ de substance m'ont donné 0,4704 d'eau.

D'où :

H......... 8,45 pour 100.

La moyenne de ces analyses donne :

C...........	61,37
H...........	8,48
O..........	30,15
	100,00

Le calcul, d'après la formule

$$C^{20}H^{11}O^{6}, C^{7}H^{3}O, HO,$$

donnerait :

C...........	61,60
H...........	8,41
O...........	29,99
	100,00

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'acide kynurique; par M. J. Liebig (1).

A l'occasion d'expériences entreprises par M. le professeur Bischoff, sur les quantités d'urée contenues dans l'urine de chien, on a recherché souvent la présence de l'acide urique dans cette urine sans jamais le rencontrer. Quelquefois, mais rarement, cette urine a laissé déposer un précipité fin, qu'il a été difficile de recueillir sur un filtre en raison de sa ténuité même. Ce dépôt était formé en grande partie d'un acide inconnu jusqu'ici, que M. Liebig nomme *acide kynurique*.

Pour l'isoler, on dissout ce dépôt impur dans l'eau de chaux, on étend la liqueur avec de l'eau, on chauffe, et on ajoute de l'acide chlorhydrique : l'acide kynurique se dépose par le refroidissement en aiguilles fines, qui rougissent le papier de tournesol, et qui à l'état sec sont légères et soyeuses. Cet acide se dépose en poudre de ses dissolutions concentrées. Chauffé dans un tube de verre, il fond en un liquide brun et se sublime, peu à peu, complétement en laissant

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouv. série, t. X, p. 125.

une trace de charbon. Le sublimé est blanc cristallin, et présente un aspect soyeux; il se dissout facilement dans l'alcool et se distingue, par cette propriété, de l'acide primitif. L'acide kynurique diffère de l'acide urique par sa solubilité dans l'acide chlorhydrique; le précipité que ce réactif forme dans les solutions alcalines du nouvel acide, disparaît dans un excès d'acide chlorhydrique. L'acide kynurique se dissout facilement à chaud dans l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique étendu et l'acide nitrique; ce dernier acide ne paraît pas l'altérer. Les solutions chaudes se prennent par le refroidissement en une bouillie formée par des aiguilles courtes et brillantes. L'acide kynurique se dissout à froid sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré. Lorsqu'on chauffe le liquide, il brunit légèrement, et laisse précipiter, par l'addition d'eau, une poudre amorphe d'un jaune citron, à laquelle sont mélangés quelquefois des cristaux non altérés du nouvel acide.

L'acide kynurique se dissout facilement dans les alcalis caustiques, dans l'eau de chaux et dans l'eau de baryte, et à chaud dans les carbonates alcalins. Sa réaction alcaline disparaît complétement dans ces dissolutions qui fournissent, par l'évaporation, des sels bien cristallisés. Le sel de chaux forme des aiguilles dures, courtes, groupées en étoiles; le sel de baryte, des paillettes nacrées. Ces deux sels sont difficilement solubles dans l'eau. Une solution de l'acide dans l'ammoniaque précipite le nitrate d'argent en blanc, et le précipité épais ne se dissout pas à chaud. L'acide kinurique n'est soluble ni dans l'alcool ni dans l'éther.

M. Liebig n'a pas encore fixé, par l'analyse, la composition de son nouvel acide qu'il n'a pu obtenir qu'en très-petite quantité. Il a constaté cependant qu'il ne renferme point d'azote, ou qu'il n'en renferme que des traces.

Sur la Thierschite; par M. J. Liebig (1).

M. F. Thiersch, célèbre archéologue allemand, a remis, il y a quelque temps, à M. Liebig un fragment d'une colonne cannelée du Parthénon, remarquable par une croûte particulière qui revêtait, sur une épaisseur d'une ligne environ, la surface extérieure de ce fragment. Cette croûte présentait la dureté de la chaux fluatée; elle était d'un gris sale; examinée au microscope et à la lumière solaire, elle avait un aspect brillant et opalin, et paraissait formée d'une agglomération de petits mamelons concentriques.

L'examen chimique n'a laissé aucun doute à M. Liebig, sur la nature de cette substance, qui était formée, en grande partie, par de l'oxalate de chaux cristallisé. L'origine de ce sel ne lui paraît pas douteuse; il provient évidemment des lichens qui ont végété sur le marbre, et constitue le résidu qu'ont déposé à la surface de la colonne, les générations cryptogamiques qui se sont succédé pendant des siècles.

M. Liebig propose d'appeler ce minéral *Thierschite*.

Sur l'acide oxylizarique; par M. Debus (2).

Il y quelque temps, M. Schunck a avancé que l'acide oxylizarique de M. Debus (purpurine) n'était autre chose qu'un mélange d'alizarine avec un corps résineux.

Quand on ajoute à ce mélange dissous dans l'alcool, de l'acétate de cuivre, la résine se précipite, d'après M. Schunck, en combinaison avec l'oxyde de cuivre, tandis que l'alizarine reste en dissolution. Pour vérifier l'exactitude de cette assertion, M. Debus a traité par l'acétate de cuivre une solution alcoolique d'acide oxylizarique bien cristallisé. Le

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2e série, t. X, p. 113.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouv. série, t. X, p. 117.

liquide séparé du précipité ne renfermait ni alizarine ni une autre matière colorante, et le précipité lui-même, traité par l'acide chlorhydrique et l'alcool, a fourni de l'acide oxylizarique non altéré. L'auteur a pu obtenir cet acide très-bien cristallisé en aiguilles d'un jaune rougeâtre, très-solubles dans l'eau alunée, fusibles en un liquide rouge qui s'est pris, par le refroidissement, en une masse rayonnée de la couleur du prussiate rouge de potasse. Ces cristaux ont perdu, à 100 degrés, 4,9 d'eau. La formule

$$C^{18}H^{6}O^{6} + Aq$$

exige 5,2 pour 100 d'eau.

L'alizarine, au contraire, perd, à 100 degrés, 18 p. 100 d'eau.

D'après l'auteur, ces expériences mettent hors de doute l'existence de l'acide oxylizarique.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur le changement de réfrangibilité de la lumière ; par M. Stokes (1).

Lu à la Société royale de Londres le 27 mai 1852.

Les phénomènes singuliers décrits dans les Notes de MM. Brewster et Herschel, insérées au cahier précédent, ont été, pendant plusieurs années, à peu près ignorés de la plupart des physiciens. Faute de les étudier et d'en examiner le caractère, on n'y a vu que de nouvelles propriétés optiques particulières à deux ou trois corps, et

(1) *Transactions philosophiques* pour 1852, page 463.

dépourvues d'ailleurs de tout intérêt théorique. Le travail communiqué par M. Stokes à la Société royale de Londres conduit à une conclusion entièrement opposée : il démontre, en effet, que les phénomènes observés ne peuvent s'expliquer qu'en admettant que certains rayons de lumière changent de réfrangibilité, c'est-à-dire de longueur d'ondulation. L'importance théorique d'un pareil résultat n'a pas besoin d'être indiquée.

L'expérience remarquable de M. Herschel, d'où il résulte qu'un faisceau de lumière blanche ne peut éprouver deux fois la diffusion épipolique, ne paraît pas susceptible d'une autre interprétation. Il est évident, en effet, que si la lumière déjà épipolisée en pénétrant dans une dissolution de quinine, n'est pas épipolisée de nouveau lorsqu'elle arrive sur une seconde dissolution semblable à la première, elle doit avoir perdu, en traversant une couche mince de la première dissolution, les seuls rayons élémentaires qui fussent capables de produire la diffusion épipolique. Le liquide doit donc être considéré comme très-peu transparent pour ces rayons. D'autre part, les rayons bleus diffusés dans tous les sens par la première surface, traversent des épaisseurs considérables de liquide sans s'affaiblir sensiblement. Le liquide est à la fois très-peu transparent pour les rayons qui produisent la diffusion épipolique, et très-transparent pour les rayons que cette diffusion disperse dans tous les sens. Ces deux ordres de rayons ne peuvent donc être identiques, et comme, d'après la théorie des ondes, les seules différences possibles sont des différences de polarisation et de longueur d'ondulation, que, d'ailleurs, des différences de polarisation ne rendraient pas compte des phénomènes, il faut admettre que la différence est dans les longueurs d'ondulation. Ainsi, la diffusion épipolique change la longueur d'onde de la lumière qui la produit.

La nature de cette lumière, qui change de nature en traversant une couche mince de liquide, est d'ailleurs facile

à déterminer. Le faisceau de lumière qui sort du liquide, après avoir éprouvé la diffusion épipolique, étant parfaitement blanc et incolore, il est naturel de penser qu'il n'a perdu que les rayons incapables d'agir sur notre œil, savoir : les rayons chimiques plus réfrangibles que le violet, ou les rayons calorifiques moins réfrangibles que le rouge. Comme la lumière des lampes et des bougies, qui contient beaucoup de rayons calorifiques et très-peu de rayons chimiques, ne produit que très-faiblement le phénomène, on est conduit à penser qu'il s'agit des rayons chimiques.

Cette conclusion peut être confirmée par des expériences directes, de deux manières. Premièrement, s'il existe des milieux qui laissent passer librement les rayons bleus, mais qui arrêtent les rayons que la diffusion épipolique transforme en rayons bleus, l'interposition de ces milieux sur le trajet de la lumière incidente fera disparaître le phénomène; au contraire, leur présence au devant de l'œil permettra de voir la lumière bleue diffusée, lorsque la lumière incidente arrivera directement sur la dissolution de sulfate de quinine. M. Stokes a trouvé deux verres colorés qui satisfaisaient pleinement à cette condition : l'un était d'une couleur puce, l'autre d'une teinte légèrement enfumée.

Le second mode d'expérience est encore plus simple et plus direct. On produit, à l'aide d'une lentille achromatique et d'un ou plusieurs prismes de flint, un spectre suffisamment pur pour laisser voir les principales raies, et l'on promène le long de ce spectre un tube cylindrique plein d'une dissolution de sulfate de quinine. Si l'on part du rouge extrême en marchant vers le violet, on n'observe rien de particulier tant qu'on n'est pas arrivé tout près de l'extrémité la plus réfrangible du spectre : la lumière passe librement et sans modification appréciable à travers le tube. Mais, un peu avant d'atteindre l'extrémité du violet, on voit apparaître une lumière bleue diffusée par la première surface du tube ; cette lumière ne disparaît pas lorsque le tube

a dépassé l'extrémité violette du spectre, et se trouve, en conséquence, dans les rayons invisibles, de façon qu'un assez grand espace situé au delà du violet peut être ainsi successivement illuminé dans ses diverses parties. Le maximum d'intensité de la teinte bleue diffusée ne s'observe même qu'à une certaine distance au delà du violet.

Les rayons bleus diffusés par le sulfate de quinine se transmettent à travers le liquide, et, dans tout ce qui précède, on a supposé qu'on opérait par transmission. Mais on peut aussi voir le phénomène par réflexion : il suffit de faire arriver la lumière du jour sur un vase contenant du sulfate de quinine en dissolution et de placer l'œil en dehors de la direction de la réflexion régulière, en ayant soin d'écarter toute lumière transmise.

Les phénomènes de la diffusion épipolique sont entièrement distincts de ceux qu'on désigne ordinairement sous le nom de *diffusion*, et qui sont dus soit aux irrégularités de la surface d'un solide, soit aux particules solides qu'un liquide peut tenir en suspension. M. Stokes propose de désigner la diffusion épipolique sous le nom de *vraie diffusion*, et les autres phénomènes sous le nom de *fausse diffusion*. Il propose aussi d'appeler *milieux sensitifs* ceux qui sont susceptibles de produire la *vraie diffusion*, *milieux insensibles* ceux qui n'ont pas cette faculté; enfin, l'expression de *lumière active* désignerait les rayons de lumière qui peuvent en produire d'autres par diffusion intérieure.

La vraie et la fausse diffusion peuvent se manifester à la fois; mais leurs caractères ne permettent pas de les confondre. La fausse diffusion s'exerce également sur toutes les parties du spectre, et la lumière qu'elle envoie dans diverses directions est polarisée dans le plan de réflexion; cette dernière propriété indique suffisamment que le phénomène n'est autre chose qu'une réflexion de la lumière à la surface des particules solides tenues en suspension par le liquide, et d'ailleurs l'observation directe constate la présence de ces

particules. La vraie diffusion, au contraire, ne commence qu'au violet extrême, et la lumière qui en provient *n'est pas polarisée*. Il y a plus : si la lumière incidente est polarisée, la lumière diffusée n'offre pas plus de traces de polarisation que dans le cas où la lumière incidente est naturelle. Ce caractère, dont l'importance n'a pas besoin d'être indiquée, a été découvert par M. Brewster, en répétant les observations de M. John Herschel sur le sulfate de quinine. M. Stokes n'a fait qu'en confirmer l'existence.

Dans l'expérience où l'on reçoit un spectre pur sur un vase plein d'une dissolution de sulfate de quinine, la lumière bleue diffusée qui s'étend au delà du violet présente de larges bandes obscures, dont la position correspond aux principales raies que l'on sait exister dans les rayons chimiques. M. Stokes a donné, *fig.* 1, *Pl. I*, un dessin de ces bandes obscures, telles qu'elles se manifestent dans ses expériences, et ce dessin a présenté la plus grande analogie avec celui que M. Edmond Becquerel a tracé, d'après des expériences photographiques (1). Il n'y a de différence sensible que pour la ligne *p*, qui n'existe pas dans le dessin de M. Becquerel.

En opérant comme il vient d'être dit, on ne voit commencer la diffusion qu'au milieu de l'intervalle des raies G et H de Fraunhofer; mais on peut la suivre beaucoup plus loin du côté du rouge, à l'aide des dispositions suivantes. On reçoit le spectre épuré sur un écran percé d'une fente étroite parallèle aux arêtes des prismes, derrière laquelle se trouve une lentille à court foyer. Il est clair que la lumière sensiblement homogène qui illumine la fente, va se réunir tout entière au foyer de la lentille sur une petite surface très-brillante. C'est en ce point qu'on place le vase qui contient la dissolution de sulfate de quinine. On voit ainsi que la diffusion commence dans le bleu, et par l'analyse prisma-

---

(1) *Voyez* ce dessin dans la *Bibliothèque universelle de Genève*, cahier d'août 1842.

tique on reconnaît que la lumière diffusée se compose seulement d'une très-petite quantité de rouge. Un peu plus loin, il s'y ajoute du jaune, puis du vert lorsqu'on place la fente environ à la limite du bleu et de l'indigo. Dans l'indigo, la lumière diffusée a une teinte verdâtre, et elle ne devient bleue que dans le violet.

Tels sont les principaux phénomènes qui s'observent avec le sulfate de quinine. Il nous reste à analyser ceux que M. Stokes a obtenus avec d'autres corps. Pour abréger le discours, nous appellerons, comme le fait M. Stokes, *première méthode* la simple observation des phénomènes produits par la lumière blanche; *troisième méthode* la méthode où l'on fait arriver le spectre pur sur le milieu sensitif; *quatrième méthode* la disposition qui vient d'être décrite en dernier lieu, et *deuxième méthode* la disposition suivante : La lumière solaire étant reçue sur un prisme (ou sur un système de plusieurs prismes), on place immédiatement derrière ce prisme une lentille d'un foyer assez court; il se produit dans le plan focal principal un spectre très-étroit et très-brillant, mais imparfaitement épuré, que l'on reçoit immédiatement sur le milieu à éprouver.

Esculine. — L'esculine en dissolution aqueuse jouit des mêmes propriétés que le sulfate de quinine, et même à un degré plus élevé. La diffusion commence à être visible par la troisième méthode, un peu avant la ligne G. Cette différence explique un phénomène observé par M. Brewster : la lumière qui a traversé une dissolution d'esculine ne produit point de diffusion en arrivant sur une dissolution de sulfate de quinine; mais la lumière qui a traversé une dissolution de sulfate de quinine est très-sensiblement diffusée par l'esculine.

Spath-fluor vert d'Alston-Moor. — En examinant cette substance par la troisième méthode, on voit la diffusion commencer seulement au milieu de l'intervalle de la raie G à la raie H, et s'étendre bien au delà de H : la lumière diffusée

est bleue. Par la quatrième méthode, on constate, à la limite du rouge et de l'orangé, une faible diffusion qui produit de la lumière rouge : ce phénomène disparaît dans l'orangé, et ne reparaît que dans le jaune-verdâtre. La lumière diffusée est alors brun-rougeâtre, et n'est probablement pas homogène. Enfin, à mesure qu'on s'avance vers l'extrémité la plus réfrangible du spectre, cette lumière devient de plus en plus brillante et présente une teinte bleue; mais on reconnaît, par l'analyse prismatique, qu'elle contient toutes les couleurs du spectre, sauf le rouge. Les raies obscures des rayons situés au delà du violet sont nettement visibles. En observant avec la lumière blanche, on voit le phénomène se produire jusqu'à une profondeur plus grande que dans le cas du sulfate de quinine.

Si l'on regarde, à travers un cristal de spath-fluor, un spectre pur, on reconnaît qu'une petite portion du rouge est fortement absorbée. Cette propriété paraît avoir une relation avec la faible diffusion que produisent les rayons rouge-orangé, car certains échantillons qui manquent de la faculté de diffuser les rayons de cette espèce, n'absorbent que faiblement le rouge.

Solution alcoolique de gaïac. — Cette dissolution ayant un pouvoir absorbant très-fort pour toute espèce de rayons de lumière, il est nécessaire, ainsi que l'a remarqué M. Brewster, de faire arriver la lumière qui doit produire la diffusion, très-près de la surface libre du liquide.

Par l'observation à la lumière blanche, on voit une lumière diffusée violette. Par la troisième méthode, on voit la diffusion commencer au vert-bleuâtre, et par la quatrième méthode, on peut la suivre jusqu'à une petite distance de la raie D. En ce point, la lumière diffusée est du rouge à peu près pur; à mesure qu'on avance vers le violet, il s'ajoute peu à peu au rouge des rayons de toutes les couleurs, et la teinte de la lumière diffusée passe successivement du

rouge au brun, au jaune, au vert, au bleu, et enfin au violet lorsqu'on a dépassé la raie *m*, c'est-à-dire fort au delà du spectre visible. Une couche très-peu épaisse de la dissolution absorbe d'ailleurs complétement tous les rayons invisibles plus réfrangibles que le violet.

Teinture de curcuma. — La lumière diffusée est verdâtre lorsque la lumière incidente est blanche. Par la quatrième méthode, on voit la diffusion commencer un peu avant la raie *b* (dans le jaune) et donner une teinte orangée, qui passe successivement au jaune et au vert à mesure qu'on marche vers les rayons les plus réfrangibles. Ce liquide est très-propre à faire voir les raies situées au delà du violet.

Extrait alcoolique des graines de Datura stramonium. — Lumière diffusée verte. Sauf cette différence de teinte, les phénomènes sont presque exactement les mêmes que dans le cas du sulfate de quinine. Seulement il faut remarquer qu'une portion très-limitée du rouge est susceptible de produire la diffusion, et que cette portion est complétement absorbée par une petite épaisseur du liquide. M. Stokes croit que cette propriété tient à la présence d'un peu de chlorophylle dans la dissolution.

Extrait alcoolique de feuilles vertes. — Cette substance est le premier liquide où M. Brewster ait observé la vraie diffusion intérieure. M. Stokes la préparait en faisant bouillir dans l'eau des feuilles d'ortie et les traitant ensuite par l'alcôol froid. C'est une liqueur douée d'un pouvoir absorbant tout à fait caractéristique. Sous une épaisseur modérée, elle paraît d'un beau vert-émeraude; elle paraît rouge sous une grande épaisseur. Si l'on regarde au travers d'une couche un peu épaisse le spectre solaire ou celui d'une flamme, on le voit traversé de cinq bandes obscures produites par absorption : deux de ces bandes sont dans le rouge, et celle qui correspond aux rayons rouges les moins réfrangibles est visible même avec une liqueur très-étendue

et sous de très-petites épaisseurs; la troisième bande est dans le jaune-verdâtre; la quatrième dans le vert, et la cinquième au commencement du bleu.

Si l'on fait arriver sur cette dissolution et très-près de sa surface libre, un cône de rayons solaires rendus convergents par une lentille, on aperçoit un faisceau diffusé d'une belle teinte rouge, qui, par l'analyse prismatique, se décompose en une bande rouge très-brillante et une bande verte plus étendue, mais moins brillante, entre lesquelles s'étend un grand espace obscur. Si l'on fait arriver la lumière à quelque distance au-dessous de la surface libre, de façon que les rayons diffusés traversent une certaine épaisseur du liquide avant de parvenir à l'œil, une bande obscure se développe au milieu de la bande rouge du faisceau diffusé, par suite de l'absorption énergique que le liquide exerce sur une certaine espèce de rayons rouges.

Par la troisième méthode, on constate que la diffusion commence au rouge, et si le spectre est reçu très-près de la surface libre du liquide, on reconnaît qu'une bande très-brillante de lumière diffusée répond à la première bande d'absorption du rouge. Cette bande brillante se voit encore bien en plaçant l'œil du côté de la lumière incidente; elle s'affaiblit beaucoup si les rayons diffusés doivent traverser une épaisseur notable du liquide avant d'arriver à l'œil. Dans l'orangé, le jaune et le vert, la diffusion est assez faible et donne naissance à de la lumière rouge. Dans le bleu, l'indigo, le violet et au delà du violet, la diffusion est assez forte, et la teinte de la lumière diffusée est rouge-brun. La transformation de la lumière violette en lumière rouge ne peut laisser aucun doute sur le changement de réfrangibilité qui accompagne le phénomène. On peut le rendre tout à fait évident en recouvrant de papier une partie du tube qui contient le liquide, et faisant arriver le spectre de manière que les rayons indigo tombent en partie sur le papier, en partie sur le liquide. Si l'on met l'œil du côté de la lumière

incidente, on voit le papier coloré d'une teinte indigo par la réflexion irrégulière, et le liquide coloré en rouge par la vraie diffusion. En regardant à travers un prisme, ces deux couleurs se séparent complétement l'une de l'autre.

Extrait de feuilles bleues de Mercurialis perennis.—Les feuilles de *Mercurialis perennis* ont la propriété de bleuir assez rapidement lorsqu'elles sont détachées de la plante et exposées à l'air. Si on les traite alors par l'alcool, on obtient un liquide vert qui diffuse en grande abondance des rayons de teinte orangée. Par la quatrième méthode, on voit la diffusion commencer dans le rouge et produire des rayons rouges; jusqu'à la raie D, les seuls rayons diffusés sont encore des rayons rouges; mais, à partir de ce point jusqu'à l'extrémité du spectre, il s'y ajoute de l'orangé et du jaune. La plus vive diffusion se montre aux deux tiers de l'intervalle de la raie D à la raie E.

Orseille. — Une petite quantité d'orseille dissoute dans une grande quantité d'eau produit une liqueur très-sensitive, qui paraît rouge par transmission et verte par *réflexion diffusive*, c'est-à-dire si l'on observe la lumière diffusée. Diverses expériences, qui ne sont pas suffisamment précises pour être rapportées ici, ont conduit M. Stokes à présumer qu'il existait dans cette liqueur trois matières colorantes distinctes, ayant chacune sa loi particulière de diffusion.

Tournesol.—L'extrait éthéré de tournesol diffuse un mélange d'orangé et de vert, où l'orangé prédomine. L'extrait alcoolique diffuse les mêmes couleurs, mais dans des proportions telles, que par réflexion diffusive la liqueur a la teinte d'une eau chargée de boue (1).

Verre jaune-serin.—Certains échantillons de verre jaune

---

(1) Lorsqu'on étudie les diverses dissolutions dont il vient d'être parlé, il convient de ne pas les prendre dans une trop grande concentration. Souvent, en diluant une dissolution concentrée, on exalte ses propriétés sensitives. Ce fait curieux est contraire à tout ce qu'on aurait pu prévoir.

de Bohême ont été signalés par M. Brewster comme diffusant une belle lumière verte. M. Stokes a trouvé la même propriété dans le verre jaune de fabrication anglaise désigné dans le commerce sous le nom de *canaryglass*. Si l'on fait arriver sur ce verre un faisceau solaire concentré par une lentille, on voit un faisceau vert diffusé, qui, regardé à travers un prisme, se décompose en cinq bandes brillantes séparées par des intervalles obscurs, savoir : une bande rouge, une rouge-orangée, une jaune-verdâtre, et deux vertes. Par la troisième méthode, on voit la diffusion commencer brusquement à la ligne *b*; par la quatrième méthode, on ne peut pas la suivre plus loin.

Verres incolores. — Un grand nombre de verres à peu près incolores ont montré à M. Stokes le phénomène de la vraie diffusion. La teinte diffusée est généralement verte et se décompose par l'analyse prismatique en un faisceau rouge et un faisceau vert, séparés par un grand intervalle obscur.

Verres colorés. — Le phénomène de la vraie diffusion est assez communément visible dans les verres colorés. M. Stokes cite particulièrement un verre brun pâle, qui diffuse une belle teinte rouge lorsqu'il est placé dans les rayons les plus réfrangibles du spectre. Cette propriété paraît due à un sulfure alcalin qui est contenu dans le verre.

Dans tous les phénomènes qui viennent d'être décrits, on peut apercevoir une loi générale : c'est que la vraie diffusion a toujours pour effet de diminuer l'indice de réfraction de la lumière incidente. Une ou deux fois, en observant par la quatrième méthode, M. Stokes a cru apercevoir une faible lumière rouge produite par les rayons invisibles moins réfrangibles que les rayons rouges; mais il a reconnu que le phénomène était dû à la lumière réfractée irrégulièrement par les prismes et les lentilles.

La même loi s'observe dans des phénomènes tout à fait analogues qui sont produits par divers corps opaques-

M. Stokes a été conduit à l'étude de ces phénomènes par une expérience de M. John Herschel. Dans un Mémoire ayant pour titre : *De l'action des rayons solaires sur les couleurs végétales* (1), ce physicien avait annoncé qu'en projetant le spectre solaire sur un papier lavé avec de la teinture de curcuma, le spectre semblait se prolonger au delà du violet beaucoup plus loin que sur un papier blanc ordinaire. La teinte du prolongement situé au delà du violet paraissait jaune-verdâtre. Après les expériences de M. Stokes sur les propriétés de la teinture de curcuma, il ne peut guère y avoir de doute sur la nature du phénomène; ce n'est autre chose qu'une vraie diffusion, accompagnée d'un changement de réfrangibilité de la lumière incidente, mais observée par réflexion et non par transmission. Pour le démontrer, M. Stokes a peint, avec du curcuma, la moitié d'une feuille de papier blanc, et l'a placée dans le spectre solaire, de façon que la ligne droite qui séparait la portion incolore de la portion colorée traversât toute la longueur du spectre, à peu près au milieu de sa largeur : chaque couleur se voyait ainsi à la fois sur les deux parties du papier. Depuis l'extrémité rouge jusqu'à la raie F, il n'y avait pas de différence appréciable entre les deux parties du spectre; mais, à partir de cette raie, la portion du spectre projetée sur le papier coloré prenait une teinte rougeâtre qui passait au jaunâtre à peu près au milieu de l'intervalle des raies G et H. De plus, cette portion du spectre se prolongeait bien au delà de la raie H, et les raies de la portion invisible du spectre étaient nettement visibles sur un fond jaune.

Le papier lavé avec une dissolution de sulfate de quinine ou avec un extrait des graines de *Datura stramonium*, produit les mêmes phénomènes, et fait voir très-nettement les raies de la portion naturellement invisible du spectre. Seu-

---

(1) *Transactions philosophiques* pour 1842.

lement ces raies sont vues, dans le premier cas, sur un fond bleu, et dans le second, sur un fond vert.

Le papier blanc lui-même est susceptible de produire la vraie diffusion d'une manière appréciable. Si l'on reçoit sur ce papier seulement les rayons violets et les rayons au delà du violet, en écartant les rayons de la partie la plus brillante et la moins réfrangible du spectre, on voit nettement un assez grand nombre de raies au delà de la raie H, c'est-à-dire dans un espace où l'observation par vision directe ne montre presque aucune couleur.

Des phénomènes du même genre se produisent avec la gomme laque, la résine, la glu, et bien d'autres corps; mais, pour les observer facilement, il convient de faire usage des dispositions suivantes.

On fait arriver la lumière solaire par une fente étroite et perpendiculaire aux arêtes du prisme, et non parallèle comme dans les expériences précédentes. On obtient de la sorte un spectre impur, mais très-étroit et très-intense. Soit XY, *fig.* 2, ce spectre reçu sur la substance à éprouver. On le regarde à travers un prisme à arêtes horizontales. Si l'écran sur lequel tombe le spectre ne fait que réfléchir irrégulièrement la lumière incidente, on voit seulement, à travers le prisme, l'image du spectre relevée et inclinée à l'horizon en RV, comme dans l'expérience des prismes croisés de Newton. Mais s'il y a à la surface de l'écran une vraie diffusion, accompagnée d'un changement de réfrangibilité, chaque point du spectre XY envoie vers le prisme des rayons de diverses couleurs moins réfrangibles que les rayons incidents; ces rayons, séparés par le prisme dans le sens vertical, produisent une sorte de spectre linéaire, et l'ensemble de ces spectres linéaires présentera l'apparence d'un spectre unique très-large ST. S'il y a des points du spectre XY où la lumière incidente ne produise pas de diffusion, à ces points correspondront, dans le spectre ST, des

bandes obscures verticales, et l'on verra l'apparence singulière d'un spectre traversé par des raies parallèles au plan de réfraction. M. Stokes appelle le spectre XY *spectre primaire*; le même, vu en RV à travers un prisme, *spectre primitif;* le spectre ST, *spectre dérivé*. Il désigne la méthode entière d'observation sous le nom de *méthode du spectre linéaire*.

Cette méthode fait découvrir la propriété de diffuser la lumière en altérant sa réfrangibilité dans un grand nombre de substances très-communes, telles que diverses espèces de bois, le liége, la corne, les os, l'ivoire, les coquilles blanches, le cuir, les plumes blanches, la peau de la main, et particulièrement celle de la face supérieure, les ongles, etc. Les feuilles vertes sont très-sensitives, par suite de la chlorophylle qu'elles contiennent. Les fleurs colorées sont, au contraire, presque toujours insensibles ou peu sensitives. Un assez grand nombre d'étoffes colorées sont sensitives, ce qui s'explique par la nature des matières tinctoriales.

Les métaux examinés par M. Stokes, savoir : l'or, le platine, l'argent, le cuivre, le zinc, le plomb, l'étain, le fer et le mercure, sont complétement insensibles. Il en est de même pour le charbon, le soufre, le brome, l'iode, le quartz, le spath d'Islande et le marbre blanc. Certains échantillons d'apatite, d'arragonite, de chrysobéryl, de cyanite et de topaze sont assez sensitifs. La porcelaine est tout à fait insensible; la craie l'est presque complétement. Ces deux substances deviennent ainsi précieuses pour l'étude du spectre. En effet, le papier blanc étant sensitif, un spectre observé sur un écran de papier blanc est toujours un spectre altéré; au contraire, sur une plaque de porcelaine ou sur une surface recouverte de craie finement pulvérisée, le spectre se montre avec ses teintes naturelles, et l'on voit alors que la partie visible ne se prolonge qu'à une très-petite distance au delà de la raie H.

Les composés d'uranium ont été l'objet d'une étude spéciale de la part de M. Stokes. Le nitrate de peroxyde d'uranium s'est montré sensitif à un haut degré ; les cristaux de cette substance, examinés par la méthode du spectre linéaire, diffusent une belle lumière verte, exactement composée comme celle que diffuse le verre jaune-serin dont il a été question plus haut (1). Dissous dans l'eau, ils communiquent leurs propriétés à la dissolution ; et ce qui est remarquable, c'est qu'ils les conservent encore lorsque la chaleur les a dépouillés d'une partie de leur eau de cristallisation et transformés en une poudre blanche et amorphe. Seulement le spectre dérivé est augmenté d'une bande bleue. L'*uranite jaune* (PhO^5, CaO, $2U^2O^2O + 8HO$, d'après M. Peligot) est extrêmement sensitive ; le spectre dérivé est formé de six bandes brillantes séparées par des intervalles obscurs : ce sont les cinq bandes données par le verre jaune-serin, et une bande rouge assez faible. Si l'on regarde un spectre ordinaire à travers un cristal de cette substance, de manière à étudier son pouvoir absorbant, on aperçoit six bandes obscures équidistantes, dont la seconde coïncide à peu près avec la raie F, et la sixième avec la raie G. Le nitrate d'uranium montre les mêmes bandes d'absorption. L'*uranite verte* $\left(PhO^5, \frac{CuO}{2U^2O^2O} + 8HO\right)$ montre encore ces bandes ; mais elle est dépourvue de la propriété de produire la vraie diffusion. L'acétate de peroxyde d'uranium est très-sensitif et donne le même spectre dérivé que le nitrate, ainsi que les mêmes bandes d'absorption. L'hydrate, l'oxalate et le phosphate de peroxyde d'uranium sont faiblement sensitifs. Le peroxyde anhydre, l'uranate de potasse et l'uranate de chaux sont complétement insensibles. L'hydrate, dissous dans les carbonates alcalins, est aussi

(1) Ce verre était coloré en jaune par le peroxyde d'uranium.

complétement insensible; mais il produit les bandes d'absorption, qui semblent caractéristiques des composés d'uranium (1).

On voit, par l'exemple des composés d'uranium, que les propriétés sensitives d'un corps ne peuvent pas toujours être conclues avec certitude de sa composition chimique. Quelques autres faits du même genre sont rapportés dans le Mémoire de M. Stokes. Ainsi, le chlorhydrate de quinine est dépourvu de toute propriété sensitive. Il y a plus : en ajoutant du chlorure de sodium à une dissolution d'un sel quelconque de quinine, on rend la dissolution complétement insensible. Il semble donc qu'il y a toujours double décomposition du sel de quinine et du chlorure de sodium, qu'il se forme du chlorhydrate de quinine et un sel de soude. L'iodhydrate et le bromhydrate de quinine sont pareillement insensibles. La plupart des acides rendent insensible la dissolution d'esculine. Le nitrate d'uranium est insensible quand il est dissous dans l'éther.

La lumière du soleil n'est pas absolument nécessaire pour produire le phénomène du changement de réfrangibilité. Il est vrai que la flamme d'une bougie ou d'une chandelle convient très-mal à ces expériences, mais les flammes de l'esprit-de-vin, du naphte, du sulfure de carbone et même de l'éther conviennent assez bien. Cette propriété est d'autant plus remarquable que le pouvoir éclairant de ces diverses flammes est assez faible : elle indique la présence de rayons invisibles plus réfrangibles que les rayons violets.

L'étincelle de la machine électrique ou de la bouteille de Leyde est très-propre à manifester la diffusion avec le sulfate de quinine. L'interposition d'un verre incolore détruit

(1) M. Stokes propose de faire usage de cette propriété comme d'un caractère chimique de l'uranium.

presque complétement cette propriété ; l'interposition d'une lame de quartz ne la modifie pas sensiblement. Cette différence tient évidemment à la différence des pouvoirs absorbants du verre et du quartz pour les rayons invisibles (1).

M. Stokes termine son Mémoire par quelques considérations théoriques dont nous indiquerons seulement le principe. Il admet que les vibrations de la lumière incidente excitent des vibrations, non-seulement dans l'éther, mais aussi dans les molécules pondérables. Ces dernières vibrations ne seraient pas nécessairement isochrones avec les vibrations incidentes; elles pourraient donc donner naissance, dans l'éther qui environne les molécules, à des rayons d'une réfrangibilité différente de celle des rayons incidents.

---

(1) La propriété sensitive des divers liquides peut recevoir une application assez curieuse qui consiste à rendre visible la marche des rayons de lumière. Si, par exemple, on fait arriver dans un vase rempli d'un liquide sensitif un faisceau réfracté par une lentille, ou réfléchi par un miroir courbe, on voit la surface caustique se manifester avec beaucoup de netteté.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUIN 1853.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim	A MIDI.	à MIDI.
1	751,56	+15,0		752,87	+17,8		752,82	+18,2		755,60	+14,3		+18,8	+11,7	Couvert....	N. E.
2	757,20	+11,9		757,18	+13,0		756,87	+14,8		756,79	+14,4		+15,0	+11,6	Couvert.............	N. O.
3	757,17	+12,7		757,10	+13,4		756,44	+18,1		756,95	+13,8		+18,3	+12,2	Couvert..............	N. E.
4	755,41	+12,2		755,14	+14,9		754,24	+14,8		754,86	+12,8		+15,5	+ 8,0	Très-nuageux	N. N. E.
5	755,46	+11,6		755,20	+13,4		754,98	+15,3		755,24	+13,2		+15,4	+ 9,8	Couvert..............	N.
6	754,04	+15,5		753,82	+18,3		753,23	+17,9		753,55	+15,8		+19,3	+ 8,5	Couvert........... .	N. N. O.
7	755,70	+13,2		756,17	+16,4		756,32	+18,8		758,49	+16,8		+19,3	+11,5	Couvert..............	N. N. E.
8	760,06	+17,8		759,86	+19,8		759,33	+21,5		760,88	+18,0		+23,2	+10,8	Très-nuageux........	E. N E.
9	759,60	+19,6		758,77	+22,8		757,63	+23,6		756,69	+20,2		+24,3	+10,7	Très-nuageux.........	E.
10	754,76	+23,5		754,02	+24,0		752,75	+25,4		751,74	+22,1		+25,9	+14,3	Nuageux............	E. S. E.
11	749,51	+23,3		749,84	+22,8		749,95	+22,8		750,47	+15,4		+24,0	+16,9	Très-nuageux	S. E.
12	749,84	+15,0		749,26	+15,7		749,03	+17,8		750,34	+14,0		+18,1	+13,2	Couvert..............	O. N. O
13	751,95	+12,0		752,52	+12,8		752,60	+14,6		753,00	+12,6		+16,0	+11,2	Couvert..............	N.
14	755,53	+13,9		755,87	+18,2		756,07	+17,6		757,59	+13,4		+19,3	+ 8,7	Très-nuageux.	O. N. O.
15	759,16	+18,2		759,19	+19,6		759,13	+20,5		759,51	+16,2		+22,4	+ 9,4	Quelques nuages......	N. O.
16	759,05	+20,5		758,75	+21,8		758,28	+23,0		758,88	+18,8		+24,3	+13,7	Nuageux..............	S. E.
17	759,72	+20,6		759,66	+22,8		759,28	+23,8		759,36	+19,5		+24,5	+12,7	Nuageux	E. S. E.
18	759,05	+23,4		758,18	+24,8		757,27	+25,6		756,86	+19,0		+26,9	+14,0	Beau ; quelq. nuages.	S. O.
19	753,21	+21,2		751,99	+25,2		750,38	+24,6		750,62	+11,1		+26,5	+14,0	Très-nuageux.........	S. S. O.
20	747,78	+15,5		748,05	+12,7		747,13	+12,7		747,90	+11,0		+17,0	+10,7	Pluie.	O. S. O.
21	746,99	+14,2		746,97	+14,7		746,82	+16,1		748,81	+12,8		+16,0	+ 9,3	Très-nuageux.........	N.
22	749,31	+16,4		748,91	+18,2		748,29	+19,9		748,86	+15,0		+20,3	+ 8,3	Très-nuageux....	N. N. E.
23	747,33	+14,0		747,61	+16,4		747,98	+20,3		751,55	+17,2		+21,1	+12,1	Couvert.	N. O.
24	755,00	+16,0		755,17	+19,6		754,97	+21,0		755,29	+14,6		+21,8	+12,3	Quelques éclaircies...	O. N. O.
25	755,87	+15,5		755,06	+17,0		753 59	+15,4		752,24	+16,6		+19,2	+13,9	Pluie fine	S. S. O. fort.
26	751,80	+18,8		752,92	+20,4		753,68	+20,9		753,42	+15,8		+21,2	+16,1	Quelques éclaircies. .	O. fort.
27	754,26	+21,9		754,95	+21,9		754,52	+ 23,6		754,36	+19,2		+23,8	+16,6	Couvert..............	O. S. O. fort.
28	753,75	+25,2		753,14	+27,1		751,92	+29,4		750,26	+26,5		+30,1	+15,7	Beau................ .	S. S. E.
29	754,30	+23,4		754,73	+25,0		754,85	+25,7		754,93	+18,9		+26,0	+17,0	Presque couvert......	O. S. O. fort.
30	754,20	+22,4		754,34	+20,2		753,36	+21,9		753,22	+17,5		+22,7	+13,3	Couvert..............	O. S. O.
1	756,10	+15,3		755,96	+17,4		755,46	+21,1		756,03	+16,1		+19,4	+10,9	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	754,48	+18,4		754,33	+19,6		753,91	+20,3		754,45	+15,1		+21,9	+12,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,60
3	752,28	+18,8		752,38	+20,0		752,00	+21,4		752,24	+17,4		+22,2	+13,7	... Moy. du 21 au 30	Terr. 4,73
	754,29	+17,5		754,22	+19,0		753,79	+20,9		754,24	+16,2		+21,2	+12,3	...Moyenne du mois.....	+ 16°,75

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXXVIII. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

ERRATA.

Page 202, ligne 2, *au lieu de* + *lisez* —

Page 202, ligne 3, *au lieu de* — *lisez* +

Page 209, ligne 12, *au lieu de* $\frac{a\,Q^2}{\left(\frac{n}{n'}+\frac{S}{S}\right)n\,S}$ *lisez* $\frac{a\,Q^2}{\left(\frac{n}{n'}+\frac{S'}{S}\right)n\,S}$.

Page 212, ligne 6, *au lieu de* $-\frac{k_1}{n_1\,s_2}\,\frac{Q_1-Q'_1}{2}$ *lisez* $\frac{k_1}{n_1\,s_1}\,\frac{Q_1-Q'_1}{2}$.

Page 212, ligne 15, *au lieu de* $W=\frac{1}{2}(Q_1V_1+Q_2V_2+Q_3V_3+\ldots)$
lisez $W=\frac{1}{2}(Q_1V_1+Q'_1V'_1+Q_2V_2+Q'_2V'_2+\ldots)$

FIN DE LA TABLE DU TOME TRENTE-HUITIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

...s intrinsè... Jansen.

...Mémoire sur le changement ...éfrangibilité de la lumière; par M. Stokes.

Fig. 2.

Lemaitre sc.

-solutio... moléculaire ;

Fig. 7.

k h M P M k, h,

Fig.

N'

Fig. 16.

k m m t M d N

Fig. 22.

h

Acide camphométhylique ;
par M. A. Loir.

Fig. 1

c γ γ c B B A B γ' c' c' γ'

Fig. 2

c γ A γ' c'

Fig. 3

c γ A γ' c'